B. WESTERMANN & Co.
NEW-YORK
838 BROADWAY

THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

505
MON
V.19.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

TROISIÈME SÉRIE — TOME VII

DIX-NEUVIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE Vᵉˢ RENOU, MAULDE, ET COCK
144, RUE DE RIVOLI, 144

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte-rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revue des progrès accomplis dans les Sciences mathématiques,
physiques et naturelles

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE
DES ARTS CHIMIQUES

JOURNAL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME DIX-NEUVIÈME DE LA COLLECTION
FORMANT
L'ANNÉE 1877

TROISIÈME SÉRIE — TOME VII

PARIS
CHEZ M. QUESNEVILLE, RÉDACTEUR-PROPRIÉTAIRE
12, RUE DE BUCI, 12

505
MON
v. 19

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES DANS LE TOME XIX DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

FORMANT L'ANNÉE 1877

A

Académie des sciences. Voir le détail de chaque séance en tête du sommaire de chaque numéro. Pour éviter des longueurs sans aucune utilité pour les lecteurs, on n'a mentionné que les Mémoires qui ont été analysés. Il en est de même pour les noms des auteurs.

				Pages.
Séance du	20 novembre 1876,	n° de	janvier 1877.	83
—	27 novembre	—	janvier......	88
—	4 décembre	—	janvier......	90
—	11 décembre	—	janvier......	93
—	18 décembre	—	février......	175
—	27 décembre	—	février......	179
—	3 janvier.. 1877,	n° de	février......	182
—	8 janvier..	—	février......	184
—	15 janvier..	—	mars........	313
—	22 janvier..	—	mars........	316
—	29 janvier..	—	mars........	319
—	5 février..	—	mars........	323
—	12 février..	—	mars........	324
—	19 février..	—	avril........	437
—	26 février..	—	avril........	440
—	5 mars....	—	avril........	444
—	12 mars....	—	avril........	445
—	19 mars....	—	mai.........	544
—	26 mars....	—	mai.........	546
—	2 avril....	—	mai.........	548
—	9 avril....	—	mai.........	550
—	16 avril....	—	mai.........	554
—	23 avril....	—	mai.........	558
—	30 avril....	—	juin.........	595
—	7 mai.....	—	juin.........	600
—	14 mai.....	—	juin.........	604
—	21 mai.....	—	juillet.......	725
—	28 mai.....	—	juillet.......	728
—	4 juin.....	—	juillet.......	729
—	11 juin.....	—	juillet.......	734
—	18 juin.....	—	août........	845
—	25 juin.....	—	août........	850
—	2 juillet...	—	août........	853
—	9 juillet...	—	août........	856
—	16 juillet...	—	septembre...	963
—	23 juillet...	—	septembre...	966
—	30 juillet...	—	septembre...	969
—	6 août.....	—	septembre...	971
—	13 août....	—	septembre...	972
—	20 août....	—	octobre......	1089
—	27 août....	—	octobre......	1091
—	3 septembre	—	octobre......	1092
—	10 septembre	—	octobre......	1093
—	17 septembre	—	novembre....	1171
—	24 septembre	—	novembre....	1173
—	1er octobre..	—	novembre....	1176
—	8 octobre..	—	novembre....	1179
—	15 octobre..	—	décembre....	1257
—	22 octobre..	—	décembre....	1260
—	29 octobre..	—	décembre....	1263
—	5 novembre	—	décembre....	1268
—	12 novembre	—	décembre....	1271

Absorption des rayons de chaleur par la vapeur d'eau, par Z. Haga, livr. 425, mai, p. 523.

Acétate de magnésie. — Sa préparation et sa formation, par L. Patrouillard, livr. 425, mai, p. 545.

Acétylène. — Sur sa liquéfaction, par Cailletet, livr. 432, décembre, p. 1269.

Acide acétique. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Gustave Kraemer, livr. 427, juillet, p. 751.

Acide benzoïque (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 625.

Acide borique. — Méthodes de recherches. Origine et mode de formation, par L. Dieulafait, livr. 431, novembre, p. 1176.

Acide butyrique (rapport Dœbner), livr. 426, juin, p. 611.

Acide chlorhydrique libre dans son mélange avec les chlorures. — Moyen de le reconnaître, par M. Lœwenthal, livr. 429, septembre, p. 991.

Acide chromique (rapport Jul. Oppenkamp). — Sa préparation et son emploi dans l'industrie, livr. 421, janvier, p. 40.

Acide citrique (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 623.

Acide disulfotoluolique, par M.-B. Gnehm et K. Toirer, livr. 429, septembre, p. 940.

Acide élaeomargarique. — Modifications produites par la lumière et par la chaleur, par S. Cloez, livr. 421, janvier, p. 84.

Acide formique. — Nouvelle méthode de synthèse au moyen de l'acide formique naissant, par K. Reimer et F. Tiemann, livr. 422, février, p. 192.

Acide formique (rapport Dœbner), livr. 426, juin, p. 609.

Acide hydrodiabenzoïque, par Peter Griess, livr. 425, mai, p. 507.

Acide hyoscinique isomère de l'acide tropasique (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 471.

Acide iodhydrique. — Action de la lumière, par G. Lemoine, livr. 429, septembre, p. 964.

Acide iodique. — Recherches nouvelles, par Berthelot, livr. 425, mai, p. 555.

Acide naphtalique (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 630.

Acide nitrosalicylique, par Phipson, livr. 426, juin, p. 604.

Acide oxalique (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 613.

Acide pelargonique (rapport Dœbner), livr. 426, juin, p. 613.

Acide perchlorique. — Sa préparation, par A. Perrey, livr. 427, juillet, p. 767.

Acide phénique (phénol) sur l'action du tétrachlorure de carbone en dissolution alcaline sur le phénol. Formation d'acide salicylique et paroxybenzoïque, par K. Reimer et F. Tiemann, livr. 422, février, p. 195.

Acide phénique (phénol) sur l'action du trichlorure de benzényle sur le phénol, par O. Dœbner et W. Stackmann, livr. 425, mai, p. 512.

Acide phosphorique des terres arables. — Recherches par Corenwinder et G. Contamine, livr. 430, octobre, p. 1092.

Acide phtalique. — Ses combinaisons avec les phénols, par Ad. Bæyer, livr. 422, février, p. 149.

309392

Acide phtalique (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 639.

Acide propionique (rapport Dœbner), livr. 426, juin, p. 611.

Acide propionique. — Sa préparation au moyen du propionitrile, par Beckurts et R. Otto, livr. 429, septembre, p. 936.

Acide purpuroxanthinocarbonique. — Matière nouvelle accompagnant la purpurine naturelle, par A. Schunk et H. Rœmer, livr. 430, octobre, p. 1053.

Acide racémique. — Sa production dans la fabrication de l'acide tartrique, par E. Jungfleisch, livr. 432, décembre, p. 1265.

Acide rosolique, par C. Liebermann et F. Schwarzer, livr. 421, janvier, p. 59.

Acide rosolique en présence de la fuchsine, par P. Guyot et B. Bidaux, livr. 421, janvier, p. 75.

Acide salicylique. — Son action dans le rhumatisme aigu, par le docteur J.-W. Moore, livr. 423, mars, p. 334.

Acide salicylique. — Son action dans la fièvre typhoïde, par le docteur Albert Robin, livr. 425, mai, p. 519.

Acide salicylique (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 631.

Acide salicylique. — Sa recherche dans les vins et dans l'urine, par Ed. Robinet, livr. 427, juillet, p. 702. — Critique du procédé, par H. Marty, livr. 428, août, p. 860.

Acide salicylique et salicylates. Étude médicale par Germain Sée, livr. 428, août, p. 817, livr. 430, octobre, p. 1073.

Acide salicylique. — Son usage externe, par Alf. Grellot, livr. 428, août, p. 859.

Acide salicylique. — Sa découverte par feu Piria. Réclamation de M. Dumas en sa faveur, livr. 429, septembre. — Observations du docteur Quesneville à ce propos. *Idem*, p. 963.

Acide santonique. — Recherches de Cannizaro, livr. 432 décembre, p. 1246.

Acide sulfureux. — Son électrolyse, par A. Guérout, livr. 429, septembre, p. 968.

Acide tartrique (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 618.

Acide valérianique (rapport Dœbner), livr. 426, juin, p. 612.

Acides anthraflavique et isoanthraflavique. — Sur quelques dérivés, par E. Schunk et H. Rœmer, livr. 430, octobre, p. 1049.

Acides gras des eaux d'alimentation des chaudières. — Moyen de les fixer par l'emploi de l'eau de chaux, par Hetet, livr. 432, décembre, p. 1257.

Acides gras et acides organiques, par R. Biedermann et O. Dœbner. — Rapport de Vienne, livr. 426, juin, p. 608 à 651.

Acides polybasiques par l'action de l'acide carbonique sur l'acide salicylique, par H. Ost, livr. 425, mai, p. 513.

Acides tanniques (rapport Biedermann), livr. 426, juin, p. 641.

Acier. — Dégagement d'ammoniaque observé lors de la rupture de certaines barres d'acier, par Barré, livr. 421, janvier, p. 95. — Observation de M. Daubrée. *Idem*, *idem*, par Regnard, livr. 425, mars, p. 323.

Aconitine (rapport O. Hesse), livr. 425, mai, p. 507.

Action simultanée de l'oxygène gazeux et des alcalis sur un grand nombre de substances organiques, par Chevreul, livr. 424, avril, p. 438.

Action des chlorures acides sur les amines tertiaires, par W. Michler, livr. 425, mai, p. 511.

Action de la lumière sur les plantes, par Radau, livr. 426, juin, p. 578.

Action de la lumière sur l'acide iodhydrique, par Lemoine, livr. 429, septembre, p. 964.

Action de différentes solutions sur les métaux, par A. Wagner, livr. 432, décembre, p. 1275.

Action de l'hydrogène naissant sur la thiobenzamide, par A. Bernthsen, livr. 426, juin, p. 582.

Action des bases et des acides anhydres, par J. Béchamp, — Discussion, livr. 432, décembre, p. 1244.

Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits, par V. Gayon, livr. 426, juin, p. 604. — Même travail par Lechartier et Bellamy. *Idem*.

Action réductrice du phosphore sur le sulfate de cuivre, par Sidot, livr. 428, août, p. 847.

Actions physiques et mécaniques exercées par les gaz incandescents et fortement comprimés lors de la combustion de la poudre, etc., par Daubrée, livr. 424, avril, p. 444.

Affections cancéreuses. — Leur traitement par l'acide acétique et les acétates, par E. Curie, livr. 424, avril, p. 445.

Aimantation des plaques circulaires où les lignes isodynamiques sont des circonférences concentriques, par E. Duter, livr. 429, septembre, p. 967. — Réclamation de priorité de M. Duchemin. *Idem*, p. 968.

Aimants. — De la force portative des aimants à fer à cheval, par Van der Willigen, livr. 421, janvier, p. 88.

Akazgine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 469.

Albumen. — Sa digestion, par R. Tieghem, livr. 425, mai, p. 546.

Albumine. — Nouveau dérivé des matières albuminoïdes, par P. Schutzenberger, livr. 423, mars, p. 316.

Alcalins. — Leur rôle dans l'économie animale, par Mialhe. — Observations de Gubler, livr. 432, décembre, p. 1226 et 1236.

Alcaloïdes des écorces des cinchonas et particulièrement du *cinchona ledgeriana*, par J.-C. Bernelot-Moëns, livr. 421, janvier, p. 101.

Alcaloïdes. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Hesse, livr. 425, mai, p. 459.

Alchimie. — Résumé d'une histoire sur la matière, par Chevreul, livr. 432, décembre, p. 1260.

Alcool. — Son évaluation dans les liquides, par G. Fleury, livr. 427, juillet, p. 727.

Alcools de fruits. — Leur fabrication dans la Russie méridionale, par Melnikoff, livr. 428, août, p. 877.

Alcools des dérivés alcooliques et leurs préparations, par L. Bannow (rapport de l'Exposition de Vienne), livr. 430, octobre, p. 1034.

Alcools. — Fabrication. Rapport de l'Exposition de Vienne, par Max-Mœrcker. — Fermentation alcoolique. — Fermentations secondaires. — Théorie de la saccharification. — Pratique de la fabrication des alcools. — Progrès dans les diverses opérations de la fabrication de l'alcool, livr. 430, octobre, p. 995 à 1038.

Aldéhyde éthylsalicilique. — Nouvelle synthèse, par Christian Gœttig, livr. 426, juin, p. 581.

Aldéhyde paroxybenzoïque. — Sur quelques dérivés, par Ferd. Tiemann et Hermann Herzfeld, livr. 426, juin, p. 583.

Alizarine. — Méthode pour en déceler de petites quantités dans la purpurine, par E. Schunk et H. Rœmer, livr. 430, octobre, p. 1050.

Altération de l'urine. — Nouvelle Note de Pasteur et Joubert à propos des communications récentes du docteur Bastian, livr. 422, février, p. 185. — Réponse du docteur Bastian à M. Pasteur, livr. 423, mars, p. 319.

Altération des œufs provoquée par des moisissures venues de l'extérieur, par A. Béchamp et G. Eustache, livr. 432, décembre, p. 1269.

Alumine. — Procédé de préparation industrielle des sels d'alumine purs, par Ducla, livr. 426, juin, p. 598.

Amalgame de cuivre adhérent au verre, livr. 423, mars, p. 312.

Amandes amères. — Recherches par Portes, livr. 428, août, p. 859.

Amidon. — Son industrie. Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Scheibler, livr. 427, juillet, p. 737.

Amines. — Leur action sur les corps amidoazoïques, par Otto. N. Witt, livr. 429, juillet, p. 691.

Amines aromatiques. — Recherches de Noëlting et J. Boas Boasson, livr. 427, juillet, p. 693.

Ammoniaque. — Son dosage dans l'air et dans les eaux météoriques, par A. Levy, livr. 427, juillet, p. 733, et livr. 428, août, p. 856.

Ammonimétrie, par A. Houzeau, livr. 425, mai, p. 545.

Analyse d'un vin antique, par Berthelot, livr. 426, juin, p. 604.

Analyse de la graisse du beurre, considérée surtout au point de vue de la découverte et du dosage des graisses étrangères, par Otto Hehner, livr. 429, septembre, p. 941.

Analyse des produits contenant de la glycose et dosage du sucre dans les substances colorées, par H. Pellet et L. Pasquier, livr. 430, octobre, p. 1074.

Anguillule intestinale, par Bavay, livr. 423, mars, p. 324.

Anhydrides acides. — Nouveau mode de formation, par R. Anschutz, livr. 429, septembre, p. 937. — Action des déshydratants sur eux, par A. Michael et S. Gabriel, livr. 429, septembre, p. 938.

Anneaux colorés. — Expériences de Decharme, livr. 422, février, p. 179.

Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1877. — Sa présentation, par Faye, livr. 422, février, p. 180.

Antagonisme mutuel de l'atropine et de la muscarine, par J.-P. Prevost, livr. 431, novembre, p. 1178.

Anthracène. — Action de l'acide chlorochromique, par A. Haller, livr. 425, mai, p. 546.

Anthracène. — Méthode de dosage, par Meister Lucius et Bruning, livr. 426, juin, p. 654.

Anthracène et alizarine. — État financier de leur fabrication, livr. 431, novembre, p. 1158.

Anthraflavone et une bioxyanthraquinone nouvelle, par E. Schunk et H. Rœmer, livr. 430, octobre, p. 1049.

Anthrapurpurine et flavopurpurine, par E. Schunk et H. Rœmer, livr. 430, octobre, p. 1047.

Anthraquinone. — Recherches sur les matières de ce groupe, par E. Schunk et H. Rœmer, livr. 430, octobre, p. 1047.

Antimoine. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Clément Winker, livr. 431, novembre, p. 1190.

Anthragallol, par C. Senberlich, livr. 426, juin, p. 581.

Apocodéine (rapport Hesse), mai, p. 462.

Apomorphine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 461.

Appareil utilisable pour les évaporations, par Ferdinand Jean, livr. 427, juillet, p. 766.

Application de la vapeur à la marine militaire (prix de 6,000 francs), par E. Duchemin, livr. 426, juin, p. 593.

Aréomètre de Baumé. — Nécessité, d'après Maumené, de le remplacer par le densimètre de Gay-Lussac, livr. 423, mars, p. 321.

Argent. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par C. Rammelsberg, livr. 431, novembre, p. 1205. — Extraction des pyrites grillées, par William Odling, livr. 431, novembre, p. 1209.

Aricine tirée du quinquina Cousco, par le docteur Hesse, livr. 427, juillet, p. 702.

Arsenic. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Clément Winkler, livr. 431, novembre, p. 1199.

Assainissement de la Seine. — Épuration et utilisation des eaux d'égoût, par H. Stupuy, livr. 424, août, p. 389.

Association française pour l'avancement des sciences. — Sixième session, livr. 429, septembre, p. 987. — Présentation du volume de la session de 1876. *Idem*, p. 971.

Association française pour l'avancement des sciences. — Section de chimie, livr. 432, décembre, p. 1241.

Atisine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 473.

Atômes et équivalents. — Réponse à M. Würtz, par Berthelot, livr. 427, juillet, p. 674.

Atropine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 570.

Atropine et muscarine. — Leur antagonisme, par J.-P. Prevost, livr. 431, novembre, p. 1178.

Aurine. — Sa transformation en rosaniline, par R.-S. Dale et C. Schorlemmer, livr. 429, septembre, p. 935.

Aventurine de chrome (rapport Openkamp), livr. 421, janvier, p. 45.

Averses de 1860 à 1876. — Quantités d'eau tombée, par Ad. Berigny, livr. 422, février, p. 178.

Azotates de bismuth. — Ses nombreuses variétés, par le docteur Yvon, livr. 427, juillet, p. 727. — Réclamation de priorité par M. Ditte. livr. 427, juillet, p. 732.

Azote. — Il ne se produit pas d'oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis, par Berthelot, livr. 422, février, p. 185.

Azote. — Fixation de l'azote sur les matières organiques et formation de l'ozone sous l'influence des faibles tensions électriques, par Berthelot, livr. 429, septembre, p. 966.

Azotites alcalins. — Leur préparation, par A. Etard, livr. 423, mars, p. 321.

B

Bactéries. — Influence de la lumière, par Downes et Blunt, livr. 429, septembre, p. 981.

Baromètre nouveau à siphon, par Bohn, livr. 425, mai, p. 522.

Bases organiques. — Une nouvelle classe, les hydrazines, par Emile Fischer, livr. 424, avril, p. 411.

Benzine. — Sur sa présence dans le gaz de l'éclairage, par Berthelot, livr. 425, mai, p. 546.

Bétaïne (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 473.

Beurre. — Analyse de la graisse du beurre considérée surtout au point de vue de la recherche et du dosage des graisses étrangères, par Otto Hehner, livr. 429, septembre, p. 941.

Beurre artificiel. — Sa fabrication, par Henry A. Mott, livr. 430, octobre, p. 1082.

Beurre. — Sa sophistication, par Husson, livr. 432, décembre, p. 1260. — Moyens de la reconnaître, livr. 432, décembre, p. 1303.

Bichromate de potasse. — Ses propriétés antiseptiques. Note de M. Laujorois, livr. 425, mai, p. 548.

Bière. — Etudes de C. Graham, à propos du livre de Pasteur qu'il analyse, livr. 423, mars, p. 257.

Bioxyde de baryum. — Sa décomposition spontanée à l'état d'hydrate, par Berthelot, livr. 432, décembre, p. 1271.

Bismuth. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Clément Winkler, livr. 430, octobre, p. 1038.

Bloc erratique de granite des environs de Genève, par Marignac, livr. 431, novembre, p. 1171.

Boldine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 472.

Borax exploité en Californie. Note de Emide Durand, livr. 425, mai, p. 540.

Boussole circulaire Duchemin. — Renseignements sur sa fabrication, livr. 425, mai, p. 540.

Boussole Duchemin — Nouveaux rapports, livr. 432, décembre, p. 1309.

Brésiline, par C. Liebermann et O. Burg, livr. 425, mai, p. 509.

Brevet et additions pour de nouvelles matières colorantes, par Wilm, Bouchardat et C. Girard, livr. 429, septembre, p. 985.

Brevets d'invention, ayant rapport aux arts chimiques, pris en France en 1876 et additions, livr. 431, novembre, p. 1107.

Bronze phosphoré. — Mémoire imprimé de Abel, livr. 421, janvier, p. 91.

Burette nouvelle, par Casamajor, livr. 428, août, p. 865.

Butylène et ses dérivés, par Puchot, livr. 432, décembre, p. 1262.

C

Cadmium. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par Stahlschmidt, sur le cadmium au point de vue industriel, livr. 428, août, p. 877.

Camphre de Patchouli. — Son analyse par Montgolfier, livr. 422, février, p. 186.

Camphre bromé. — Action de quelques alcools monoatomiques, par Silva, livr. 427, juillet, p. 767.

Camphre mono et dibromés, par Montgolfier, livr. 421, janvier, p. 53.

Canal d'irrigation du Rhône. — Projet de Aristide Dumont. Note de Lesseps, livr. 422, février, p. 179.

Candidats pour la section de botanique. — Classification par ordre de préférence, livr. 422, février, p. 184.

Candidats présentés par la section de chimie pour la prochaine élection, livr. 424, avril, p. 439.

Candidats présentés par la section de minéralogie, livr. 424, avril, p. 447.

Carbone de la fonte blanche. — Recherches, par Schutzenberger et A. Bourgeois, livr. 421, janvier, p. 107.

Catéchines. — Note sur les cachous, par Armand Gautier, livr. 429, septembre, p. 972.

Céruse jaunissant les huiles, par F. Weil et F. Jean, livr. 427, juillet, p. 766.

Chaleur dégagée dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, par Mauméné, livr. 432, décembre, p. 1273.

Chaleur des rayons lumineux, par Lamansky, livr. 429, septembre, p. 981.

Chaleur. — Sur un fait singulier de production de chaleur, par S. Olivier, livr. 425, mai, p. 544.

Charbon sulfocarbonique contre le phylloxera, par S. Laureau, livr. 422, février, p. 180.

Charbon. — Etude sur la maladie charbonneuse, par Pasteur et Joubert, livr. 426, juin, 586.

Charbon, dit *sang de rate*, par Bouley, livr. 426, juin, p. 602. Réponse de M. Pasteur, p. 603.

Charbon. — Observations relatives aux expériences de Bert sur la maladie charbonneuse, par Davaine, livr. 427, juillet, p. 732.

Charbon et septicémie, par Pasteur, livr. 428, août, p. 857.

Charbon et septicémie, par Pasteur et Joubert. — La bactéridie, seule cause du charbon, livr. 429, septembre, p. 946.

Charbon. — Etiologie des maladies charbonneuses, par Colin. Réponse au Mémoire de Pasteur et Joubert, livr. 429, septembre, p. 955.

Charbon. — Sa cause, par Klebs, livr. 432, décembre, p. 1262.

Chaudières à vapeur. — Sur quelques causes peu connues de leur détérioration, livr. 425, mai, p. 451.

Chloral. — Sur le chloral anhydre et sur son hydrate, par Berthelot, livr. 428, août, p. 853.

Chloral. — Sur la vapeur de l'hydrate de chloral, par Troost, livr. 428, août, p. 853; livr. 429, septembre, p. 973.

Chloral. — Sur l'alcoolate de chloral, par Wurtz, livr. 428, août, p. 856.

Chloral. — Sur les vapeurs des alcoolates de chloral, par Troost, llvr. 429, septembre, p. 964.

Chlorhydrate de triméthylamine. — Sa décomposition par la chaleur, par Camille Vincent, livr. 427, juillet, p. 726.

Chloracodide (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 462.

Chlorophylle. — Sa substitution aux sels de cuivre employés ordinairement dans la préparation et la conservation des fruits et des légumes verts, par A. Guillemare, livr. 425, mai, p. 550.

Chromate d'ammoniaque (rapport Oppenkamp), livr. 421, janvier, p. 31 à 45.

Chromate de fer (rapport Oppenkamp), livr. 421, janvier, p. 32 et 38.

Chromates de plomb. — Ses diverses compositions et nuances (rapport Oppenkamp), livr. 421, janvier, p. 36.

Chrome. — Les composés du chrome à l'Exposition de Vienne, par le docteur Jules Oppenkamp, livr. 421, janvier, p. 31 à 45.

Chrysoïdine. — Nouvelle matière colorante rouge, par Otto N. Witt, livr. 427, juillet, p. 726.

Chrysoline. — Nouvelle matière colorante jaune, dérivée de la résorcine, par Fréd. Reverdin, livr. 428, août, p. 860.

Cinchonidine. — Sur l'avantage qu'il y aurait à remplacer la quinine par la cinchonidine dans le traitement des fièvres intermittentes, par Weddel, livr. 423, mars, p. 316.

Cinchonidine. — Note de Pasteur, livr. 425, mai, p. 500. — Par Bouchardat, livr. 425, mai, p. 504.

Cinchonidine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 467.

Citernes vénitiennes, par Grimaud, de Caux, livr. 431, novembre, p. 1179.

Cocaïne (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 470.

Codéine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 462.

Coefficient d'écoulement capillaire, par A. Guérout, livr. 422, février, p. 181.

Coefficient de pureté des dissolutions sucrées. — Nouveau procédé pour sa détermination, par Paul Casamajor, livr. 423, mars, p. 227.

Colique et paralysie saturnine. — Son traitement par l'iodure de potassium, par Jacobs, livr. 421, janvier, p. 90.

Coloration des substances alimentaires (conserves), par Pasteur. Présence du cuivre, livr. 423, mars, p. 325.

Coloration en rouge des feuilles du *Cissus quinquefolia*, par Chevreul, livr. 432, décembre, p. 1261.

Colza et navette. — Leur emploi, semés dans les vignes, pour les préserver de la gelée, par Serrès et Rezat, livr. 432, décembre, p. 1258.

Combinaisons orthodinitrées, par A. Laubenheimer, livr. 425, mai, p. 509.

Comète Borelly, livr. 424, avril, p. 438.

Comète nouvelle découverte par Coggia, livr. 431, novembre, p. 1172.

Combustion dans le vide. — Essais relatifs à un procédé de Frankland et Armstrong, par Thudicum et Kingzett, livr. 421, janvier, p. 70.

Commissaires désignés pour juger la question entre Pasteur et Bastian, livr. 424, avril, p. 438.

Comptes-rendus des progrès chimiques, par Alfred Naquet, livr. 421, janvier, p. 104.

Comptes-rendus des Travaux étrangers, par Noëlting, livr. 421, janvier, p. 53; livr. 422, février, p. 192; livr. 424, avril, p. 411; livr. 425, mai, p. 507; livr. 426, juin, p. 581; livr. 427, juillet, p. 686; livr. 430, octobre, p. 1047.

Comptes-rendus des travaux étrangers, par Reverdin, livr. 429, septembre, p. 935.

Conducteurs en charbon pour la lumière électrique, par F. Carré, livr. 424, avril, p. 438.

Congrès international géodésique. — Déclaration du général Ybanès, par Faye, livr. 431, novembre, p. 1179.

Coniine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 472.

Conquête médicale ou la guérison de la goutte et du rhumatisme par le salicylate de soude, par le docteur Hery, livr. 432, décembre, p. 1219.

Conquinine, par O. Hesse, livr. 425, mai, p. 504.

Conservation de la chair des poissons par l'acide citrique, par d'Amelio, livr. 430, octobre, p. 1096.

Conservation du vin par l'acide salicylique. Note de J. Nessler, livr. 425, mai, p. 543.

Corps de l'homme, par Raoul et Breton, livr. 428, août, p. 856.

Corps gras et la glycérine. — Leur industrie. Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Karl Kraut, livr. 429, septembre, p. 883.

Corps organiques phosphorescents, par B. Radziszewski, livr. 423, mars, p. 326.

Correspondance de Le Verrier avec les savants, livr. 432, décembre, p. 1260.

Coton-poudre. — Sa composition. Note de Abel ou réponse à Champion et Pellet, livr. 421, janvier, p. 88.

Couleurs. — Leur théorie appliquée à l'art et à l'industrie, par W. Bezold, livr. 430, octobre, p. 1058.

Coumarine. — Sa synthèse au moyen de l'aldéhyde salicylique, par Ferd. Tiemann et Hermann Herzfeld, livr. 426, juin, p. 586.

Cousconine. — Alcaloïde tiré du quinquina cousco, livr. 427, juillet, p. 697.

Créosote du goudron de hêtre. — Sur quelques composés qui y sont contenus, par Fréd. Tiemann et Bennomendelsohn, livr. 426, juin, p. 582.

Cryptopine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 463.

Cuivre. — Sur les propriétés toxiques des sels de cuivre, par Bergeron, livr. 423, mars, p. 326.

Cuivre. — Sa localisation dans l'organisme après l'ingestion d'un sel de ce métal, par le docteur Rabuteau, livr. 424, avril, p. 439.

Cuivre. — Empoisonnement aigu par l'acétate de cuivre, par Feltz et Ritter, livr. 424, avril, p. 447.

Cuivre. — Étude comparée des préparations cuivriques introduites dans l'estomac et dans le sang, par Feltz et Ritter, livr. 428, août, p. 859.

Cuivre. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par Bruno Kerl, livr. 425, mai, p. 473.

Cuivre et zinc. — Leur présence ordinaire dans le corps de l'homme, par Raoult et Breton, livr. 428, août, p. 856.

Culture des quinquinas, par J. Jobst. — Son rapport à l'Exposition de Vienne, livr. 425, mai, p. 495.

Curarine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 469.

Cyanogène. — Sur certaines matières colorantes pourpres dérivées du cyanogène, par Gaston Bong, livr. 421, janvier, p. 107.

D

Décomposition des corps gras par la chaleur, par Troost et Hautefeuille, livr. 426, juin, p. 598.

Décortication des ceps de vigne. — Résultats obtenus, par Sabaté, livr. 421, janvier, p. 90.

Défécation des jus sucrés par la magnésie, par C. Bernard et L. Ehrmann, livr. 422, février, p. 177.

Densités de la vapeur, par Hy. Deville, livr. 428, août, p. 793. Réponse de Wurtz, livr. 428, août, p. 796.

Dérivés azoïques amidés de la série du toluène, par R. Nietzky, livr. 427, juillet, p. 689.

Désinfectants antiseptiques. — Sur des procédés sanitaires employés par la nature, conduisant à des perfectionnements dans la production des désinfectants antiseptiques et dans la préparation de l'albumine, par Ch.-Th. Kingzett, livr. 427, juillet, p. 715.

Diamants. — Sur des stries parallèles que présente fréquemment la surface des fragments de diamants de la variété carbonado, par Daubrée, livr. 427, juillet, p. 730.

Diasporomètre, par A. Mousson, livr. 430, octobre p. 1065.

Diphydroxylequinine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 466.

Discussion entre Wurtz, Sainte-Claire Deville et Berthelot, sur la théorie atomique, livr. 427, juillet, p. 659, et suite, et livr. 428, août, p. 793.— Observations de Naquet, livr. 428, août, p. 801.

Disques rotatifs. — Leur emploi pour l'étude des sensations colorées, par Rosenstiehl, livr. 427, juillet, p. 726.

Dissociation des carbures au moyen du fil de palladium, par Coquillion, livr. 428, août, p. 851.

Dosage de la chaux en présence de la magnésie et sur l'application de la magnésie à la défécation des jus sucrés, par C. Bernard et L. Ehrmann, livr. 422, février, p. 177.

Dosage de l'ammoniaque dans l'air et dans les eaux météoriques, par A. Levy, livr. 427, juillet, p. 733, et livr. 428, août, p. 856.

Dosage de la glycose et du sucre, par H. Pellet et L. Pasquier, livr. 430, octobre, p. 1074.

Dosage des alcaloïdes des écorces des cinchonas et particulièrement du *cinchona ledgeriana*, par J.-C. Bernelot Moens, livr. 421, janvier, p. 101.

Dosage des sulfates alcalins, par Ferdinand Jean, livr. 421, janvier, p. 86.

Dosage des matières sucrées au moyen des liqueurs titrées, par E. Perrot, livr. 421, janvier, p. 79.

Dosage rapide de la potasse et de la soude, par Ferdinand Jean, livr. 427, juillet, p. 765.

Dosage du manganèse et du phosphore dans le fer spéculaire, par C. Stœckmann, livr. 432, décembre, p. 1274.

Dosage du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux, par Aimé Girard, livr. 432, décembre, p. 1264. — *Idem*, par Morin, livr. 432, décembre, p. 1265.

E

Eau du lac Léman. — Sur la cause de sa transparence, par F.-A. Forel, livr. 423, mars, p. 326.

Eaux d'égout de Paris. — Leur analyse, par Ch. Lauth, livr. 425, mai, p. 517.

Eaux sulfureuses naturelles. — Leur formation, par E. Planchud, livr. 423, mars, p. 321.

Eaux. — Variations dans leur transparence, par Forel. — Procédé pour déterminer le degré de transparence, par Bouquet de la Grye, livr. 432, décembre, p. 1304.

Électricité. — Sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension, par Berthelot, livr. 421, janvier, p. 84.

Électricité et lumière, par Frœhlich, livr. 425, mai, p. 521.

Émétine. — Sur sa préparation et sa composition, par Wurtz et J. Lefort, livr. 427, juillet, p. 731.

Émodine. — Sa présence dans la racine de *rhamnus frangula*, par C. Liebermann et Waldstein, livr. 425, mai, p. 509.

Empoisonnement aigu par le sulfate de cuivre. — Expériences de Feltz et Ritter, livr. 424, avril, p. 443.

Empoisonnement par les sels de cuivre, par Decaisne, livr. 425, mai, p. 557.

Emploi de l'oxygène à haute tension comme procédé d'investigation physiologique des venins et des virus, par P. Bert, livr. 427, juillet, p. 684.

Engrais de potasse. — Rapport de M. le docteur A. Prauk, livr. 422, février, p. 98.

Équivalents. — Leur application, par Henry Deville, livr. 425, mai, p. 553.

Équivalents chimiques et poids atomiques, comme bases d'un système de notation, par C. Marignac, livr. 429, septembre, p. 920.

Équivalents chimiques comparés aux éléments corpusculaires, par A. Baudrimont, livr. 429, septembre, p. 926.

Essence de térébenthine. — Sa décomposition par une forte chaleur, par G. Schultz, livr. 427, juillet, p. 686.

Étain. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par Th. Goldschmidt, livr. 431, novembre, p. 1210.

État actuel de la chimie en Allemagne et en France. — Extrait d'un Mémoire de H. Kolbe, livr. 421, janvier, p. 60.

État de l'Académie des sciences au 1er janvier 1877, livr. 422, février, p. 182.

Éther bromhydrique. — Ses propriétés physiologiques et son mode de délimination, par A. Rabuteau, livr. 422, février, p. 181.

Éther succinylosuccinique. — Sur ses produits de décomposition, par F. Hermann, livr. 426, juin, p. 585.

Éthers sulfuriques acides des phénols. — Leur synthèse, par E. Baumann, livr. 425, mai, p. 508.

Éthérification. — Ses limites, par Berthelot, livr. 432, décembre, p. 1271.

Éthylvinyle. — Étude de quelques dérivés, par Milan Nevolé, livr. 430, octobre, p. 1093.

Étoile nouvelle dans la constellation du Cygne, par Schmidt, livr. 421, janvier, p. 92. — Etude sur le spectre de cette étoile, par Cornu, livr. 421, janvier, p. 95.

Étoiles filantes du mois d'août, par Chapelas, livr. 430, octobre, p. 1091.

Eugénols substitués. — Recherches, par Cahours, livr. 423, mars, p. 316.

Excursion vers l'intérieur du Groënland. — Huit reproductions photographiques, par Nordenskiœld, livr. 428, août, p. 857.

Expédition arctique nouvelle de Nordenskiœld, livr. 426, juin, p. 596.

Expédition scientifique du Pérou, de 1735 à 1743, par de La Gournerie, livr. 430, octobre, p. 1089.

Exploration des golfes des deux Syrtes, entre Sfax et Benghazi, par E. Mouchez, livr. 422, février, p. 184. — Suite de la relation de son voyage, livr. 423, mars, p. 313.

Explorations géologiques faites en vue du chemin de fer sous-marin entre la France et l'Angleterre, par Potier et de Lapparent, livr. 427, juillet, p. 733.

Explosion de chaudière à vapeur survenue dans une raffinerie à La Villette. — Sur la cause à laquelle il faut l'attribuer, livr. 423, mars, p. 331.

Explosion des chaudières à vapeur. — Sur quelques causes peu connues de la détérioration des chaudières à vapeur, livr. 425, mai, p. 451.

Exposition de la Société industrielle de Mulhouse à l'occasion du cinquantième anniversaire de la fondation (11 mai 1876), livr. 431, novembre, p. 1127.

Extraction de l'or et de l'argent des bains galvaniques, par Bœttger, livr. 431, novembre, p. 1214.

F

Fer-fonte, fer forgé, acier. — Leur préparation et leurs propriétés, par Adolphe Gurlt. Rapport de l'Exposition de Vienne, livr. 422, février, p. 206; livr. 423, mars, p. 281; livr. 424, avril, p. 380.

Fer et acier. — Sur le vrai sens de ces deux mots, par L. Gruner, livr. 423, mars, p. 329.

Fer métallique trouvé à Santa-Catarina (Brésil), par A. Damour, livr. 424, avril, p. 446.

Fer. Des métaux qui accompagnent le fer, par A. Terreil livr. 424, avril, p. 446.

Fer nickélé de Sainte-Catherine, par Guignet, livr. 426, juin, p. 607; livr. 428, août, p. 851. — Observations de Daubrée, livr. 428, août, p. 851.

Fer nickélé de Sainte-Catherine, par Lunay, livr. 428, août, p. 859.

Fermentation ammoniacale de l'urine, nouvelles recherches, par Cazeneuve et Ch. Livon, livr. 431, novembre, p. 1172.

Fermentation et ses rapports avec les phénomènes morbides, par Tyndall, livr. 424, avril, p. 428.

Fermentation. — Opinion de Guning. — Discussion, livr. 432, décembre. p. 1252.

Feuilles de la vigne. — Recherches sur leurs fonctions, par H. Macagno, livr. 432, décembre, p. 1263.

Fibrine. — Étude sur sa coagulation, par A. Schmidt, livr. 423, mars, p. 315.

Fièvre typhoïde. — Action qu'exerce l'acide salicylique, par Albert Robin, livr. 425, mai, p. 519.

Fièvre typhoïde. — Question de sa nature et de sa contagion, par Bouillaud, livr. 423, mars, p. 313. — Observations de Pasteur à ce sujet, livr. 423, mars, p. 314.

Fièvre typhoïde. — Son origine et sa nature, par J. Guérin, livr. 424, avril, p. 441; livr. 425, mai, p. 555; livr. 426, juin, p. 605.

Flammes. — Leur caractère quand elles sont chargées de poussière saline, par Gouy, livr. 430, octobre, p. 1091.

Fluorescéine. — Son histoire, ses propriétés et ses combinaisons, par Ad. Bæyer, livr. 422, février, p. 149.

Fluorure de Bore. — Son emploi comme agent déshydratant, par J. Landolph, livr. 428, août, p. 855.

Foie. — Critique expérimentale sur le mécanisme de la formation du sucre dans le foie, par Cl. Bernard, livr. 430, octobre, p. 1093.

Fonction glycogénique du foie, par Cl. Bernard, livr. 427, juillet, p. 728, et livr. 430, octobre, p. 1093.

Fonte blanche. — Recherches sur le carbone qu'elle contient, par Schutzenberger et A. Bourgeois, livr. 421, janvier, p. 109.

Formation de l'amidon et de la cellulose dans les végétaux, par Trécul, livr. 430, octobre, p. 1095.

Fuchsine non arsénicale. — Recherches sur son action dans l'estomac et dans le sang, par Feltz et Ritter, livr. 421, janvier, p. 77.

Fuchsine. — Nouvelles recherches physiologiques, par Bergeron et Clouet, livr. 422, février, p. 187.

Fuchsine dans les vins. — Sur un procédé de recherche, par Fordos, livr. 421, janvier, p. 77 et 78.

Fuchsine.— Procédé de Baudrimont, livr. 427, juillet, p. 729.

Furfurol, par Ad. Bæyer, livr. 429, septembre, p. 939.

G

Gamme tempérée (la), par R. Radau, livr. 431, novembre, p. 1184.

Garance — Avenir de son industrie, par J. Depierre, livr. 432, décembre, p. 1301.

Garance. — Falsification de sa poudre et de ses dérivés, tels que fleur et garancine. Moyen de la reconnaître, par Ch. Benner, livr. 432, décembre, p. 1299.

Garance. — Ses matières colorantes. La pseudopurpurine, par A. Rosentiehl, livr. 426, juin, p. 607.

Gaz. — Siphonnement et migration des gaz, par F. Bellamy, livr. 422, février, p. 133.

Gaz. — Contenus dans les tissus des fruits. Leur nature, par Livache, livr. 429, septembre, p. 969.

Gaz pyrogénés. — Leur analyse, par Berthelot, livr. 426, juin, p. 651.

Gelée désastreuse produite par la chute d'air froid au milieu d'avril 1876, par Barral, livr. 422, février, p. 178.

Germes des bactéries en suspension dans l'atmosphère et dans les eaux, par Pasteur et Joubert, livr. 423, mars, p. 322.

Globule sanguin. — Sa constitution physique, par A. Béchamp, livr. 432, décembre, p. 1259.

Globules du lait. — Leur numération pour l'analyse du lait de femme, par E. Bouchut, livr. 432, décembre, p. 1272.

Glycérine. — Ses propriétés physiologiques et thérapeutiques, par A. Catillon, livr. 423, mars, p. 318.

Glycérine. — Recherche du sucre, livr. 429, septembre, p. 992.

Glycérine. — Son industrie. Rapport de l'Exposition de Vienne, par le docteur Karl Kraut, livr. 429, septembre, p. 883.

Glycogénèse végétale, par V. Jodin, livr. 432, décembre, p. 1259.

Glycosamine (chlorhydrate), par G. Ledderkose, livr. 422, février, p. 197.

Glycose. — Analyse des produits contenant de la glycose, par H. Pellet et L. Pasquier, livr. 430, octobre, p. 1074.

Goutte et rhumatisme guéris par le salicylate de soude, par le docteur Hery, livr. 432, décembre, p. 1219.

H

Halo solaire, observé à Lavelanet. — Communication d J. Vinot, livr. 428, août, p. 848.

Hémine, hématine et substance phosphorée contenue dans les globules du sang, par J.-L. Thudicum et C.-T. Kingzett, livr. 421, janvier, p. 64.

Hiver de 1877, par Renou, livr. 423, mars, p. 316.

Huile d'Elœococca. — Etude par S. Cloez, livr. 421, janvier, p. 84.

Hydrazines. — Sur une nouvelle classe de bases organiques, les hydrazines, par E. Fischer, livr. 424, mai, p. 411.

Hydrocotarnine (rapport de Hesse), livr. 425, mai, p. 464.

Hydrogène occlus par le cuivre avec référence spéciale aux analyses organiques, par Thudicum et Henry-W. Hake, livr. 421, janvier, p. 61.

Hygromètre à condensation, par Alluard, livr. 431, novembre, p. 1172.

Hyoscyamine (rapport de Hesse), livr. 425, mai, p. 471.

I

Indigo. — Fixation sur tissus, par Prud'homme, livr. 425, mai, p. 542.

Indigos. — Essai de leur richesse en principe colorant, par V. Tantin, livr. 431, novembre, p. 1148.

Indigotine. — Sur un nouveau dérivé, par P. Schutzenberger, livr. 429, septembre, p. 965.

Inflammateur nouveau pour torpilles automatiques, par P. Champollion et H. Pellet, livr. 424, avril, p. 408.

Influence de la lumière sur les bactéries, par Downes et Blunt, livr. 429, septembre, p. 981.

Insolation de l'œil. — Sur un phénomène qui n'a point encore été expliqué, par Chevreul, livr. 426, juin, p. 595.

Iodure d'amidon, par Blondonneau, livr. 431, novembre, p. 1131.

Iodure d'amidon. — Théorie de sa décoloration par la chaleur, par H. Pellet, livr. 428, août, p. 845.

Iodure de mercure (proto). — Sur sa forme cristalline et ses propriétés optiques, par Descloizeaux, livr. 428, août, p. 845.

Isomorphisme. — Remarques de M. Berthelot à l'occasion de la communication de Descloizeaux, sur l'iodure de mercure, livr. 428, août, p. 845.

L

L'Académie, grâce à M. Dumas, confondue avec les marchands de sulfocarbonates, livr. 425, mai, p. 556.

Lanthopine. — Alcaloïde de l'opium (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 465.

Laudanine. — Alcaloïde de l'opium (rapport Hesse), livr 425, mai, p. 464.

Laudanosine. — Alcaloïde de l'opium (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 464.

Leçons sur la teinture des laines (six leçons), par Georges Jarmain, livr. 421, janvier, p. 7; livr. 422, février, p. 135, et livr. 423, mars, p. 324.

L'Espèce humaine, par A. de Quatrefages, livr. 424, avril, p. 437.

L'Inée. — Son principe actif, par E. Hardy et N. Gallois, livr. 423, mars, p. 324.

Loi d'Avogadro et d'Ampère, par Wurtz, livr. 427, juillet, p. 659. — Réponse de Berthelot, p. 667.

Loi de Dulong et Petit, par Fizeau, livr. 427, juillet, p. 677. — Réponse de Berthelot, p. 678.

Loi des volumes de Gay-Lussac, par Henry Deville, livr. 427, juillet, p. 661. — Réponse de Wurtz, p. 663.

Lumière électrique. — Sa divisibilité, par L. Denayrouse et Jablochkoff, livr. 425, mai, p. 555.

Lumière électro-silicique, par G. Planté, livr. 426, juin, p. 596.

Lumière. — Mémoire de Cornu sur la détermination de sa vitesse, livr. 424, avril, p. 440.

Lumière solaire. — Son action sur la vigne avec des degrés variables d'intensité, par H. Macagno, livr. 432, décembre, p. 1267.

Lumière. — Son action sur les plantes, livr. 426, juin, p. 578.

L'Union des fabricants pour la protection des marques de fabrique, livr. 424, avril, p. 448.

Lymphe. — Considérée comme agent de propagation de l'infection vaccinale, par Maurice Raynaud, livr. 428, août, p. 853. — Communication de Pasteur à ce sujet, livr. 428, août, p. 853.

M

Magnétisme terrestre. — Relations des phénomènes solaires avec lui, par Carl. Hornstein, livr. 430, octobre, p. 1064.

Magnétisme du nickel et du cobalt, par Hankel et Wild, livr. 429, septembre, p. 980.

Manganèse et phosphore. — Leur dosage dans le fer spéculaire, par C. Stœckmann, livr. 432, décembre, p. 1274.

Mannite. — Recherches, par Muntz et Aubin, livr. 422, février, p. 176.

Matière colorante du sang, par A. Béchamp, livr. 421, janvier, p. 106.

Matière colorante nouvelle. — Analyse, par A.-W. Hofmann, livr. 431, novembre, p. 1158.

Manomètre à mesurer les hautes pressions, par Cailletet, livr. 422, février, p. 175.

Matière colorante verte des feuilles, par Frémy, livr. 426, juin, p. 600.

Matières colorantes propres, dérivées du cyanogène, par Gaston Bong, livr. 421, janvier, p. 107.

Matières colorantes nouvelles. — Brevet et additions, par Wilm, Bouchardat et C. Girard, livr. 429, septembre, p. 985.

Méconidine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 465.

Mélasse de betteraves. — Sur les causes de production, par Guning, livr. 432, décembre, p. 1247.

Mer intérieure africaine. — Mémoire de M. Roudaire, livr. 421, janvier, p. 94. — Rapport de l'Académie sur ledit Mémoire, par Favé. — Réserves de Dumas et Daubrée.— Observations de d'Abbadie, Yvon Villarceau, etc., livr. 427, juillet, p. 678. — Critiques et réponses de divers au sujet de ce rapport, juillet, p. 734 ; août, p. 852 et 854 ; septembre, p. 968.

Mercure. — Rapport de l'Exposition de Vienne, par C. Rammelsberg, livr. 432, décembre, p. 1298.

Mercure. — Sa présence dans une source de Saint-Nectaire, par Garrigou, livr. 426, juin, p. 599.

Mercure. — Sur un nouveau gîte de mercure coulant, par Leymerie, livr. 426, juin. p. 596.

Métal nouveau. — Le Davyum, par Sergekern, livr. 428, août, p. 858.

Méthode nouvelle pour déterminer les points de fusion des divers corps, par Lœwe, livr. 425, mai, p. 522.

Microphytes. — Sur l'influence d'une solution de potasse et d'une température élevée sur l'origine et le développement des microphytes, par W. Roberts, livr. 426, juin, p. 590. — Communication sur l'urine alcalisée, au sujet de ce Mémoire, par Tyndall, livr. 426, juin, p. 592.

Mines de la Nouvelle-Galles du Sud, livr. 426, juin, p. 604.

Monument de Liebig, livr. 431, novembre, p. 1214.

Morphine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 459.

Munjistine. — Nouvel examen de cette matière, par Schunk et H. Rœmer, livr. 430, octobre, p. 1054.

Muscarine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 469.

N

Naphtaline. — Sur quelques dérivés, par J. Guareschi livr. 430, octobre, p. 1055.

Narcotine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 463.

Nelaran. — Maladie du Sénégal, par le docteur Déclat livr. 427, juillet, p. 727.

Nickel. — Réactif propre à reconnaître une trace de fe dans le nickel, par Bœttger, livr. 429, septembre, p. 992

Nitrification par les ferments organisés, par Th. Schlœsing et A. Muntz, livr. 423, mars, p. 326, et livr. 424, avril p. 434.

Noir d'aniline. — Derniers travaux, liv. 431, novembre p. 1152.

Noir d'aniline. — Procédé de Kœchlin frères, pour éviter le verdissage de cette couleur, livr. 421, janvier, p. 81. — Par Camille Kœchlin, livr. 421, janvier, p. 82.

Notation atomique. — Réponse à Berthelot, par Wurtz livr. 427, juillet, p. 671 et 734.

Nouvelle navigation, par Yvon Villarceau. — Critique du capitaine Mouchez, livr. 427, juillet, p. 728 et 734.

Noyau benzolique dans les formules rationnelles. — Sa conception et son mode de représentation, par Méhay livr. 421, janvier, p. 96. — Note de Noëlting à ce sujet livr. 422, février, p. 197, et Réponse de Méhay, livr. 423 mars, p. 335.

O

Observations météorologiques en ballon, par G. Tissandier livr. 431, novembre, p. 1179.

Observations météorologiques faites en ballon, par Ch. Terrier, livr. 432, décembre, p. 1270.

Observatoire nouveau construit par l'archevêque Louis de Haynald, à Kalocsa (Hongrie), livr., 426, juin, p. 580.

Oïdium. — Emploi des pyrites dans le traitement des vignes atteintes de l'oïdium, livr. 421, janvier, p. 86.

Ophthalmies. — Traitement des ophthalmies, par Brame livr. 424, avril, p. 442.

Opium. — Les alcaloïdes de l'opium, par Hesse, livr. 425 mai, p. 459.

Or. — Rapport de l'exposition de Vienne, par C. Rammelsberg, livr. 432, décembre, p. 1297.

Ortho-dinitrées. — Combinaisons par A. Laubenheimer livr. 425, mai, p. 509.

Othéoscope (nouvelle disposition du radiomètre), par W Crookes, liv. 426, juin, p. 608.

Outremer artificiel. — Expériences relatives à sa formation par J.-F. Plicque, livr. 432, décembre, p. 1307.

Outremer. — Sa constitution, par Jules Philippe, livr. 429 septembre, p. 906.

Oxychlorure de phosphore, par Ira Bremsen, livr. 425, mai p. 510.

Oxydation partielle des huiles essentielles, 4e partie, pa Ch.-T. Kingzett, livr. 427, juillet, p. 709.

Oxyde de carbone. — Ses sources, par Lorin, livr. 429 septembre, p. 974.

Oxyde de chrome. — Sa préparation et les différents vert employés dans l'industrie, livr. 421, janvier, p. 41.

Oxyde de fer. — Production spontanée du protoxyde, pa Terreil, livr. 427, p. 736.

Oxydes de fer. — Etude par H. Moisson, livr. 427, juillet p. 730.

Oxygène. — Sa découverte dans le soleil, par H. Drapier livr. 431, novembre, p. 1178.

P

Pao-pereira. — Son action physiologique, par Bochefontaine et Freitas, livr. 429, septembre, p. 974.

Papaverine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 463.

Papier-Bourre des bourgeons de la vigne, appliqués à la fabrication du papier, par Boutin, livr. 424, avril, p. 439.

Paradiamidotoluol et toluquinone, par R. Nietzki, livr. 427, juillet, p. 765.

Parallaxe solaire, livr. 432, décembre, p. 1307.

Paratonnerres. — Sur une nouvelle disposition de leurs tiges, par Jarriant, livr. 423, mars, p. 329.

Parfumerie. — Notes et diverses formules de parfums, par W. Saunders, livr. 430, octobre, p. 1097.

Peste. — La peste en 1877. — Troisième recrudescence à Bagdad. — Deux foyers d'origine en Perse, par J.-D. Tholozan, livr. 430, octobre, p. 1090.

Pétrole d'Egypte, travail analytique et industriel, par Fréd. Weil, livr. 423, mars, p. 295.

Phénanthrène. — Sur quelques dérivés, par Reinhard-Struve, livr. 426, juin, p. 585.

Phosphore. — Son dosage dans les minerais de fer, par Carl Holtoff, livr. 431, novembre, p. 1182.

Phosphure de cuivre. — Sa préparation, par Sidot, livr. 428, août, p. 847.

Photographie. — Reproduction des « grains de riz » de la surface solaire, par J. Janssen, livr, 429, septembre, p. 972.

Phtaléine-orcine pentabromée, par E. Fischer, livr. 422, février, p. 174.

Phtaléines des bases aromatiques tertiaires, par Otto-Fischer, livr. 424, avril, p. 426.

Phtaline et phtalidéine du phénol, par A. Bæyer, livr. 421, janvier, p. 53.

Phylloxera. — Expériences sur l'emploi de l'acide phénique et des phénates alcalins, par Alph. Rommier, livr. 421, janvier, p. 85. — Sur l'emploi à tenter de nouveaux insecticides tels que l'oxyde de mercure, les cyanures, etc., par le même, livr. 424, avril, p. 443.

Phylloxera. — Sur les conditions pratiques de l'emploi des insecticides, par Delachenal, livr. 421, janvier, p. 86.

Phylloxera. — Emploi avantageux des sulfo-carbonates, par Aubergier, livr. 421, janvier, p. 86.

Phylloxera. — Emploi des sulfocarbonates avec le pal distributeur. Résultats obtenus, par Gueyraud, livr. 432, décembre, p. 1267.

Phylloxera. — Étude, par Delorme, livr. 431, novembre, p. 1186.

Phylloxera. — Sur sa disparition spontanée, par Marès, livr. 431, novembre, p. 1171.

Phylloxera. — Traitement externe par les huiles lourdes de goudron, ou badigeonnage des vignes pour détruire l'œuf d'hiver, par Boiteau, livr. 421, janvier, p. 88.

Phylloxera. — Traitement par des terres pyriteuses des vignes phylloxerées, par Dufrenoy, livr. 431, novembre, p. 1178.

Phylloxera. — Sur la vitalité des œufs du phylloxera, par Balbiani, livr. 421, janvier, p. 94.

Phylloxera. — Préservation des vignes, indiquée par Florentinus. — Communication Paulet, livr. 421, janvier, p. 94.

Phylloxera. — Procédé Poussier par les chromates alcalins, livr. 421, janvier, p. 94.

Phylloxera. — Traitement par un mélange de sulfure de carbone, d'huile lourde et d'huile de résine, par Rousselier, livr. 422, février, p. 176.

Phylloxera. — Traitement par le sulfure de carbone, par M. Alliès, livr. 422, février, p. 176.

Phylloxera. — Emploi des sulfocarbonates et décorticage, par Mouillefer, livr. 422, février, p. 176.

Phylloxera. — Traitement par l'emploi des principes fertilisants du purin, employés en arrosages dans les prairies, par A. Leplay, livr. 422, février, p. 178.

Phylloxera. — Traitement par le charbon sulfocarbonate, par S. Laureau, livr. 422, février, p. 180.

Phylloxera. — Traitement par l'emploi du sulfure de carbone, par Boiteau, livr. 422, février, p. 183; livr. 423, mars, p. 323 et livr. 429, septembre, p. 967.

Phylloxera. — Traitement par l'emploi du sulfure de carbone mêlé à des matières pulvérulentes, par G. Fournet, livr. 423, mars, p. 320.

Phylloxera. — Traitement par l'arrachage des vignes, par Maxime Cornu, livr. 426, juin, p. 597.

Phylloxera. — Expériences faites à Cognac pour trouver un procédé efficace, par Mouillefert, livr. 426, juin, p. 599.

Phylloxera. — Sa présence dans les vignobles de la Hongrie, par de Kwssey, livr. 422, février, p. 180. — Dans les vignobles de Neuchatel, livr. 429, septembre, p. 967. — Son invasion dans les vignobles des environs de Vendôme, par Prillieux, livr. 430, octobre, p. 1093.

Phylloxera. — Rapport de M. Bouley au nom de la Commission sur les mesures à prendre pour arrêter ses ravages, livr. 424, avril, p. 444.

Phylloxera. — Avis et conseils de la Commission pour s'opposer à ses ravages, livr. 427, juillet, p. 727.

Phylloxera. — Des moyens propres à neutraliser son action sur la vigne, par Charles Blondeau, livr. 428, août, p. 771.

Phylloxera. — Sur de nouveaux emplois du sulfure de carbone, par F. Rohart, livr. 428, août, p. 791.

Phylloxera. — Rapport de M. Aubergier sur l'état des vignes de Mezel, livr. 428, août, p. 850.

Phylloxera. — Rapport de M. Mouillefert sur l'état des vignes à Cognac, livr. 428, août, p. 855.

Phylloxera. — Sur un insecte destructeur, dit le cannibale du phylloxera, par Laliman, et Note de Balbiani sur cet insecte bien connu, livr. 430, octobre, p. 1093.

Physostigmine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 469.

Pile Leclanché au peroxyde de manganèse, livr. 423, mars, p. 332.

Pilocarpine. — Procédé de préparation, par Petit, livr. 432, décembre, p. 1250.

Piridine, picoline et ses dérivés. — Nouvelles recherches, par W. Ramsay, livr. 432, décembre, p. 1242.

Planète. — Sur le passage possible d'une petite planète sur le disque du soleil, livr. 424, avril, p. 440.

Plante aquatique. — Ses mouvements spontanés, par E. Rodier, livr. 426, juin, p. 599.

Plantes fossiles tertiaires. — Leur découverte dans le voisinage immédiat du pôle nord, par G. de Saporta, livr. 431, novembre, p. 1171.

Platine. — Méthode pour le retirer des chloroplatinates, par Duvillier, livr. 424, avril, p. 424 et p. 445.

Platine. — Sa chaleur spécifique et sa chaleur de fusion, par J. Violle, livr. 430, octobre, p. 1096.

Plomb (rapport de l'Exposition de Vienne, par C. Rammelsberg, livr. 429, septembre, p. 898.

Poison des matières putrides. — Les bactéries, l'intoxication putride et la septicémie, par le docteur Panum, livr. 423, mars, p. 242.

Port gaulois, découvert près Saint-Nazaire, par Alex. Bertrand, livr. 425, mai, p. 555.

Potasse. — Ses diverses sources et les procédés pour l'obtenir (rapport de Vienne de H. Grüneberg, livr. 421, janvier, p. 45 à 52.

Potasse. — Engrais de potasse (rapport de Vienne), par A. Frank, livr. 422, avril, p. 199.

Potasse. — Son dosage sous forme de bitartrate, par P. Casamajor, livr. 431, novembre, p. 1165.

Potasse et soude. — Leur dosage rapide, par Ferd. Jean, livr. 427, juillet, p. 765.

Pourpre visuelle, par Kühne, livr. 426, juin, p. 580.

Pression. — Son influence sur les phénomènes chimiques, par Berthelot, livr. 424, avril, p. 446.

Prix biennal. — Sur une question de physiologie, par le docteur Pourat, livr, 432, décembre, p. 1269.

Prix fondé par le docteur Bressa de Turin, livr. 422, février, p. 183.

Prix distribués à l'Académie des sciences dans la séance du 23 avril, livr. 425, mai, p. 558.

Propylbenzine normale et propylphénol, par Paternò et Spicca, livr. 430, octobre, p. 1055.

Propylisopropylbenzine et acides propylbenzoïque et homotérephtalique. — Leurs produits d'oxydation, par les mêmes, livr. 430, octobre, p. 1056.

Protection des inventions dans la science et dans l'industrie, par Lermite, livr. 430, octobre, p. 1065.

Pseudo-aconitine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 472.

Pseudo-morphine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 462.

Pseudo-purpurine. — Sa composition par A. Rosenstiehl, livr. 426, juin, p. 607.

Publications nouvelles, livr. 421, janvier, p. 111 et 112 :

Traité des arts céramiques ou des poteries, par Alex. Brongniart, 2 vol. in-8°, avec atlas de 71 planches in-4°.

Guide pratique pour servir à l'examen des préparations pharmaceutiques et officinales, par Lepage et Patrouillard.

Traité élémentaire d'hygiène privée et publique, par le docteur A. Becquerel, 6e édition publiée par les docteurs Beaugrand et Hahn.

Des machines à laver employées dans le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par J. Depierre. 1 vol. in-8°.

Le déplacement polaire, par le docteur J. Carret. 1 vol. in-18.

Le verre. — Son histoire, sa fabrication, par E. Peligot. 1 vol. in-8°, avec 75 gravures dans le texte.

Les merveilles de l'industrie, par L. Figuier. 4 vol. grand in-8°, avec nombreuses figures.

La lumière, par Moitessier. 1 vol. in-18.

Trombes et cyclones, par Zurcher et Margollé, 1 vol. in-18.

Les colosses anciens et modernes, par E. Lesbazeilles. 1 vol. in-18.

Le magnétisme, par Radau. 1 vol. in-18.

L'étincelle électrique, par A. Cazin. 1 vol. in-18.

Publications nouvelles, livr. 422, février, p. 224 :

Traité général de botanique descriptive et analytique, par Lemaoult et Decaisnes. 1 vol. gr. in-8°.

Dictionnaire de botanique, par N. Baillon. Grand in-4°, paraît par fascicules.

Publications nouvelles, livr. 423, mars, p. 336 :

Manuel de l'amateur des jardins, par Ch. Naudin et J. Decaisne. 4 vol. petit in-8°, avec nombreuses figures dans le texte.

Le Code physique, par G. Gervers. 1 vol. in-18.

Publications nouvelles, livr. 424, avril, p. 448 :

Histoire des météores et des grands phénomènes de la nature, par J. Rambosson. 1 vol. in-8°, avec 90 gravures dans le texte.

Histoire des astres. 2e édition, par le même. 1 vol. in-8°, avec gravures.

Essai d'urologie clinique, par le docteur Alb. Robin. 1 vol. in-8°.

Publications nouvelles, livr. 425, mai, p. 560 :

Le soleil, par le P. Secchi. 2me édition, première et seconde parties, 2 beaux volumes grand in-8°, avec atlas, 30 francs.

Publications nouvelles, livr. 426, juin, p. 656 et 562 :

L'anthracène. — Sa constitution, ses propriétés, etc., par G. Auerbach. 1 vol. in-8° en anglais.

De la construction des tours blindés. — Etudes par Joseph Kunka. 1 vol. in-8°, avec figures et planches.

Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie, par F. Hoppe-Seyler. 1 vol. in-8° avec figures.

Publications nouvelles, livr. 427, juillet, p. 768 :

De l'urine et des sédiments urinaires, par Neubauer et Vogel, 2e édition, 1 vol. in-8° avec planches et figures.

Qu'appelle-t-on un équivalent chimique ? par F.-A. Hartsen. 1 broch. in-8°.

La plante dans les appartements, par H. de La Blanchère. 1 vol. in-18 de 200 pages avec figures.

Publications nouvelles, livr. 428, août, p. 879 :

Agenda du chimiste. 1 vol. in-18.

Histoire des plantes, par H. Baillon. Tome VI.

Le dictionnaire de botanique, par H. Baillon. 5e livraison.

L'année scientifique et industrielle, par L. Figuier. 1 vol. in-18.

Table des vingt premiers volumes de l'année scientifique, par L. Figuier.

L'espèce humaine, par Quatrefages. 1 vol. in-8°.

Le son et la musique, par P. Blaserna. 1 vol. in-8°.

Rapport sur les médicaments nouveaux, par Petit.

Traité pratique d'analyse chimique appliquée à la physiogie et à la pathologie, par F. Hoppe-Seyler, traduit par F. Schlagdenhauffen, 1 vol. in-8°.

Publications nouvelles, livr. 430, octobre, p. 994 et 1104 :

Précis d'analyse qualitative (voie humide et *réaction de la flamme*, selon Bunsen), par V. Wartha, traduit de l'allemand, par Ch. Baye. 1 vol. in-18.

Les observatoires de Montagne, par Radau. 1 vol. in-18.

Progrès récents de l'astronomie stellaire, par Radau. 1 vol. in-18.

La lumière et les climats, par Radau. 1 vol. in-18.

Les radiations chimiques du soleil, par Radau. 1 vol. in-18.

Publications nouvelles, livr. 431, novembre, p. 1216 :

L'acide salicylique à l'Académie, par F. Bremond. Brochure in-8°.

De l'usage thérapeutique de l'acide salicylique, par Walter Douglas Hogg. 1 vol. in-8°.

Publications nouvelles, livr. 432, décembre, p. 1312 :

La fécondation croisée et directe dans le règne végétal, par C. Darwin. 1 vol. in-8°.

Eaux anciennes, par Belgrand. 1 vol. in-8°.

La pression barométrique. Recherches de physiologie expérimentale, par Paul Bert. 1 vol. in-18.

L'actinométrie, par R. Radau. 1 vol. in-18.

L'astronomie pratique et les Observatoires en Europe et en Amérique, 3e partie, par André et Angot. 1 vol. in-18.

Purpurine. — Sa transformation en quinizarine, par E. Schunk et H. Ræmer, livr. 430, octobre, p. 1051.

Pyrophone. — Flammes chantantes de F. Kastner, livr. 422, février, p. 183.

Pyrophosphates. — Leur valeur en thérapeutique, par Paquelin et Joly, livr. 429, septembre, p. 973.

Q

Quinamine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 467.

Quinidine. — Procédé permettant de l'extraire de la quinoïdine, par le docteur Vrij, livr. 432, décembre, p. 1251.

Quinine et ses sels (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 465.

Quinoïdine (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 467.

Quinquinas. — Leur culture (rapport de J. Jobst à l'Exposition de Vienne), livr. 425, mai, p. 495.

Quinquinas. — Leurs alcaloïdes (rapport de Vienne, de Hesse), livr. 425, mai, p. 465.

Quinquinas. — Contribution à la connaissance de leurs alcaloïdes, par de Vrij, livr. 425, mai, p. 498.

Quinquinas. — Contribution à la connaissance des écorces de quinquina, par O. Hesse, livr. 427, juillet, p. 695.

R

Radiomètre. — Sur le mouvement gazeux, par Salet, livr. 421, janvier, p. 86.

Rage. — Effets de la faradisation sur un cas de rage sur l'espèce humaine, par Mennesson, livr. 432, décembre, p. 1268.

Rapport sur l'exposition des toiles teintes et imprimées et des produits chimiques de la Société industrielle de Mulhouse, par Théodore Schneider, livr. 431, novembre, p. 1127.

Rapport sur un projet de mer intérieure à exécuter dans le sud de la Tunisie et de la province de Constantine, projet présenté par Roudaire (rapport de M. Favé). — Intervention de d'Abbadie, Yvon Villarceau, Lesseps et Dumas, livr. 427, juillet, p. 678.

Rapports d'Hofmann sur l'Exposition de Vienne, dans tous les numéros de l'année 1877.

Recherches actinométriques. — Analyse des travaux publiés sur cette question, par Radau, livr. 425, mai, p. 524.

Régime des vents dans la région des chotts algériens, par Roudaire, livr. 431, novembre, p. 1176.

Règle en platine iridié de l'association géologique internationale, présentée par G. Mathey, livr. 421, janvier, p. 91.

Relations entre la constitution chimique et le pouvoir colorant des corps aromatiques, par Otto Witt, livr. 424, avril, p. 423.

Résine. — Sa recherche dans les savons, par C. Barfoed, livr. 429, septembre, p. 991.

Résonateurs. — Leur théorie, par Grinwis, livr. 429, septembre, p. 981.

Revues de physique et d'astronomie, par R. Radau, livr. 425, mai, p. 521; livr. 426, juin, p. 563; livr. 429, septembre, p. 980; livr. 430, octobre, p. 1057; livr. 431, novembre, p. 1184.

Rhumatisme articulaire aigu généralisé, traité par l'acide salicylique, par le docteur Stricker, livr. 424, avril, p. 435.

Rhumatisme. — Goutte et divers états nerveux, traités par l'acide salicylique et ses dérivés, par le docteur Sée, livr. 428, août, p. 860.

Ruthénium. — Sur ses propriétés physiques et chimiques, par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, livr. 421, janvier, p. 83.

S

Salicylate de soude. — Son action physiologique, par Bochefontaine et Chabbert, livr. 431, novembre, p. 1172.

Sang. — Sur la répartition de l'acide carbonique du sang entre les globules rouges et le sérum, par Frédéricq, livr. 425, mai, p. 550.

Sang. — Sa matière colorante, par Bechamp, livr. 421, janvier, p. 106.

Sang. — Ses caractères anatomiques chez le nouveau-né, par le docteur Hayem, livr. 427, juillet, p. 727.

Sang putréfié. — Expériences démontrant qu'il n'y a pas dans le sang putréfié toxique de virus liquides ou solides en dehors des ferments organisés, par V. Feltz, livr. 427, juillet, p. 733. — Expériences démontrant que ni l'air, ni l'oxygène pur comprimés ne détruisent la septicité du sang putréfié, par le même, livr. 429, septembre, p. 966. — Expériences démontrant que le chloroforme n'a aucune action ni sur la septicité, ni sur les vibrioniens des sangs putréfiés, par le même, livr. 429, septembre, p. 972.

Sang. — Sur le sang dont la virulence résiste à l'action de l'oxygène comprimé et à celle de l'alcool, par P. Bert, livr. 429, septembre, p. 970.

Sang. — Sur les variations du diamètre des globules rouges dans l'espèce humaine, par L. Périer, livr. 427, juillet, p. 736.

Sang. — Sur la numération des globules du sang dans la diphtérie, par Bouchut et Dubrisay, livr. 429, septembre, p. 965.

Sarrongs indiens, genre batick. — Leur fabrication et procédé suivi à Harlem, en Hollande, par A. Schultz, livr. 423, mars, p. 327.

Satellites de mars. — Découverte de Asaph-Hall, livr. 430, octobre, p. 1057 et 1091. — Observés par Henry, à l'Observatoire de Paris, p. 1093.

Satellite de Mars, livr. 431, novembre, p. 1172.

Séance publique annuelle des cinq Académies, livr. 431, novembre, p. 1171.

Séléniures et tellurures, par J. Margottet, livr. 427, juillet, p. 730.

Sels. — Observations sur leur définition, par F. Bellamy, livr. 422, février, p. 115.

Sels. — Sur une nouvelle série de sels acides, par A. Villiers, livr. 425, mai, p. 557.

Sels d'oxyde de chrôme. — Chlorure de chrome. — Alun de chrome, livr. 421, janvier, p. 44.

Sels de bismuth. — Emploi de nouveaux sels de bismuth (les hyposulfites doubles de bismuth et d'alcalis), dans l'analyse et la recherche de la potasse, par A. Carnot, livr. 421, janvier, p. 98 et 100.

Sels des chotts algériens, par Lechatellier, livr. 424, avril, p. 443.

Sels ammoniacaux. — Leur dissociation, en présence des sulfures métalliques, par Ph. Clermont et H. Guiot, livr. 428, août, p. 855.

Séparation du fer, du chrome et de l'uranium, par A. Ditte, livr. 429, septembre, p. 970.

Septicité du sang putréfié, par Feltz, livr. 425, mai, p. 557 et liv. 426, juin, p. 598.

Série coniférylique et vanillique. — Sa constitution, par Ferd. Tiemann et Benno Mendelsohn, livr. 422, février, p. 196.

Silicate de baryte cristallisé, obtenu artificiellement, par F. Pisani, livr. 421, janvier, p. 89.

Siphonnement et migration des gaz, par F. Bellamy, livr. 422, février, p. 133.

Sologne. — Recherches statistiques, par Coste, livr. 427, juillet, p. 729.

Soude. — Histoire, produits et procédés du commerce de la soude avec les nouveaux perfectionnements, par Charles-Thomas Kingzett, livr. 432, décembre, p. 1238.

Soufre insoluble, par le docteur Brame, livr. 432, décembre, p. 1241.

Spectres des métaux à la base des flammes, par Gouy, livr. 423, mars, p. 321.

Sténochromie. — Nouveau procédé pour imprimer plusieurs couleurs à la fois, par Meyerstein, livr. 427, juillet, p. 758.

Strychnine. — Sur quelques-unes de ses propriétés modifiées par certaines combinaisons (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 469.

Suc gastrique. — De la recherche des acides libres, par Ch. Richet, livr. 428, août, p. 852, et livr. 429, septembre, p. 965.

Sucre. — Dosage des matières sucrées au moyen des liqueurs titrées, par Eug. Perrot, livr. 421, janvier, p. 79.

Sucre. — Sur la matière sucrée contenue dans les pétales des fleurs, par Joseph Boussingault, livr. 421, janvier, p. 87.

Sucre. — Sa présence dans les feuilles de betteraves, par Corenwinder, livr. 422, février, p. 177.

Sucre. — Rapport sur les procédés saccharimétriques et le rendement des sucres au raffinage, par Aimé Girard, livr. 424, avril, p. 357.

Sucre. — Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer, par Zanret et Villiers, livr. 424, avril, p. 443.

Sucre. — Sur la transformation du sucre cristallisable en glucose inactif dans les sucres bruts de canne, par V. Gayon, livr. 425, mai, p. 547.

Sucre. — Sa recherche dans la glycérine, livr. 429, septembre, p. 992.

Sucre. — Son dosage dans les substances colorées, par H. Pellet et L. Pasquier, livr. 430, octobre, p. 1074.

Sucre. — Critique expérimentale sur le mécanisme de la formation du sucre dans le foie, par Cl. Bernard, livr. 430, octobre, p. 1093.

Sucre de betterave. — Sa fabrication. Rapport de l'exposition de Vienne, par le docteur C. Scheibler, livr. 432, décembre, p. 1277.

Sucre réducteur des produits commerciaux dans ses rapports avec la saccharimétrie, par Aimé Girard, livr. 432, décembre, p. 1264. — *Idem*, par H. Morin, livr. 432, décembre, p. 1265.

Sulfates alcalins. — Sur un procédé de titrage à leur appliquer, par F. Jean, livr. 421, janvier, p. 86.

Sulfhydrates d'ammoniaque. — Leur densité de vapeur, par A. Horstmann, livr. 429, septembre, p. 968.

Sulfocarbonates. — Effets sur les vignes, par J. Maistre, livr. 423, mars, p. 315, et livr. 430, octobre, p. 1093.

Sulfocarbonates et sulfure de carbone. — Appréciation sur leur manière d'agir sur la vigne malade, par Marès, livr. 428, août, p. 846.

Sulfure de cadmium. — Sur quelques propriétés qu'il possède, par Ditte, livr. 429, septembre, p. 973.

Sulfure de carbone. — Son industrie (rapport de l'Exposition de Vienne), par le docteur O. Braun, livr. 423, mars, p. 268.

Sulfure de carbone. — Sur un procédé de solidification, par Mercier, livr. 426, juin, p. 596.

Sulfure de carbone. — Sur de nouveaux emplois contre le phylloxera, par Ch. Blondeau, livr. 428, août, p. 784. — *Idem.*, par F. Robart, p. 791.

Sulfure de carbone amené à l'état solide au moyen de la gélatine, par Cassius, livr. 432, décembre, p. 1261.

Sulfure de manganèse. — Il exlste deux sulfures, un rose et un vert, par P. de Clermont et H. Guiot, livr. 425, mai, p. 549.

Sulfures naturels. — Recherches expérimentales, par Stanislas Meunier, livr. 425, mai, p. 548.

Sulfures, carbonates et sulfo-carbonates alcalins. — Leur fabrication, par C. Vincent, livr. 425, mai, p. 551.

Sumac. — Sa propriété de guérir une maladie du raisin qui se caractérise par une espèce de cendre qui recouvre la grappe, par Dubreuil, livr. 422, février, p. 186.

Synthèse d'acides polybasiques par l'acide carbonique sur l'acide salicylique, par Herman Ost, livr. 425, mai, p. 513.

Synthèse des éthers sulfuriques acides des phénols, par E. Baumann, livr. 425, mai, p. 508.

Synthèse de la coumarine, au moyen de l'aldéhyde salicylique, par F. Tiemann et Hermann Herzfeld, liv. 426, juin, p. 584.

Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzophénone, par Friedel, Craft et Ador, livr. 431, novembre, p. 1181.

Synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. — Nouvelle méthode générale, par Friedel et Crafts, livr. 427, juillet, p. 736; août, livr. 428, p. 848 et 859.

Systèmes de notations chimiques. — Lettres de Berthelot et Marignac, livr. 432, décembre, p. 1254.

T

Tannin ou acides tanniques (rapport de l'Exposition de Vienne), par Biedermann, livr. 426, juin, p. 641.

Tannin. — Sa fixation par les tissus végétaux. Note de A. Muntz, livr. 426, juin, p. 599.

Tartrifuge lubrifiant, par Berothard, livr. 431, novembre, p. 1178.

Teinture. — Six leçons sur la teinture des laines, par Georges Jarmain, livr. 421, janvier, p. 7; livr. 422, février, p. 135; livr. 423, mars, p. 297.

Téléphone de Graham Bell. — Sa présentation à l'Académie, par Bréguet, livr. 432, décembre, p. 1263.

Température. — Observations dans l'air et sous des sols gazonnés et dénudés, par Becquerel père et fils, livr. 425, mai, p. 544. — Remarques de Morin à ce sujet, livr. 425, mai, p. 544.

Tétrachlorure de carbone et son emploi comme anesthésique, par Ch. Morel, livr. 428, août, p. 848.

Thalène. — Son origine et l'histoire de sa découverte, par Henry Morton, livr. 421, janvier, p. 74.

Thallium. — Sa préparation, par J. Krause, livr. 429, septembre, p. 992.

Thébaïne (rapport Hesse), livr. 425, mai, p. 463.

Théorie atomique et rôle de l'imagination dans la science, par Mehay, livr. 431, novembre, p. 1160.

Thermo-actinomètres, par Radau, livr. 426, juin, p. 563.

Thiobenzamide. — Action de l'hydrogène naissant, par A. Bernthsen, livr. 426, juin, p. 542.

Tissu des végétaux. — Méthode d'analyse, par Frémy, livr. 421, janvier, p. 94.

Torpilles. — Nouvel inflammateur pour torpilles automatiques, par Champion et Pellet, livr. 424, avril, p. 408.

Tortues. — Leurs précautions pour se préserver du froid, livr. 425, mai, p. 558.

Tournesol. — Sa matière colorante, par Wartha, livr. 426, juin, p. 655.

Transmission des excitations dans les nerfs de sensibilité, par Paul Bert, livr. 423, mars, p. 317.

Transmission électrique à travers le sol, par l'intermédiaire des arbres, par Th. Du Moncel, livr. 428, août, p. 857.

Transparence (non) du fer et du platine incandescents, par Govi, livr. 432, décembre, p. 1257.

Trinitrobenzine, par Paul Hepp, livr. 425, mai, p. 512.

Turnerite. — Examen chimique, par F. Pisani, livr. 424, avril, p. 445.

Tympan. — Trépanation de la membrane contre un cas de surdité, par le docteur Bonnafont, livr. 428, août, p. 854.

U

Urine alcalisée. — Sur la manière dont elle se comporte, par le docteur Tyndall, livr. 426, juin, p. 592.

Urine neutralisée par la potasse. — Ne donne pas d'organismes, par Pasteur, livr. 429, septembre, p. 961.

V

Vanille. — Éléments de la vanille naturelle, par Ferd. Tiemann et Wilh-Haarmann, livr. 425, mai, p. 357.

Variations de la température dans les aréomètres, par Casamajor, livr. 428, août, p. 862.

Veratrine. — Contribution à la connaissance de cet alcaloïde, par Ernst. Schmidt et Rud. Kœppen, liv. 428, août, p. 805.

Verre. — Son irisation, par Frémy et Clémandot, livr. 423, mars, p. 319. — Sur certaines altérations, par V. de Luynes, livr. 423, mars, p. 325.

Verre. — Échantillon de verre cristallisé obtenu par Videau de Blanzy, livr. 429, septembre, p. 971.

Verre et cristal. — Sa composition chez les anciens, livr. 421, janvier, p. 93.

Verre de phosphate de chaux, par Sidot, livr. 428, août, p. 850.

Vert de Mathieu Plessy. — Vert de Schnitzer. — Vert d'Arnaudon. — Vert de Guignet. — Tous à base d'oxyde de chrome (rapport de Jules Oppenkamp), livr. 421, janvier, p. 41.

Vin antique conservé dans un vase de verre scellé par fusion. — Son analyse, par Berthelot, livr. 426, juin, p. 604.

Vins. — Recherche de l'acide salicylique, par Ed. Robinet, livr. 427, juillet, p. 732. — Critique du procédé employé par M. Marty, livr. 427, juillet, p. 860.

Vins plâtrés, par Marty, livr. 429, septembre, p. 990.

X

Xanthates. — Observations sur quelques xanthates, séparation du cobalt et du nickel, par T.-L. Phipson, livr. 428, août, p. 848.

Xanthopurpurine, par H. Plath, livr. 421, janvier, p. 58.

Z

Zinc. — Sa présence dans le corps des animaux et dans les végétaux, par G. Lechartier et F. Bellamy, liv. 425, mai, p. 551.

Zinc (rapport de l'Exposition de Vienne), par Stahlschmidt. — Sur le zinc au point de vue industriel, livr. 428, août, p. 869.

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

Abbadie (D'). — Réflexions sur la Note insérée au *Compte-rendu*, par Dumas, sans en avoir avisé la Commission (voir rapport Favé), livr. 427, juillet, p. 682. — Réponse à une Note de Cosson, livr. 429, septembre, p. 968.

Abel. — Mémoire imprimé sur les composés du cuivre et du phosphore (bronze phosphoré), livr. 421, janvier, p. 91. — Sur la composition du coton-poudre. Note en réponse à Champion et Pellet, livr. 421, janvier, p. 88.

Alliès. — Nouvelle Note sur l'emploi du sulfure de carbone contre le phylloxera, livr. 422, février, p. 176.

Alluard. — Nouvel hygromètre à condensation, livr. 431, novembre, p. 1172.

Amelio (D'). — Procédé de conservation de la chair de poissons à l'aide de l'acide citrique, livr. 430, octobre, p. 1096.

André (Charles). — Prix Tremont, livr. 425, mai, p. 559.

Anschutz (R.). — Nouveau mode de formation des anhydrides acides, livr. 429, septembre, p. 937.

Aubergier. — Emploi avantageux des sulfocarbonates contre le phylloxera, livr. 421, janvier, p. 86; livr. 428, août, p. 850.

B

Badal. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citation, livr. 425, mai, p. 459.

Baër. — Associé étranger de l'Académie. Sa mort, livr. 421, janvier, p. 93.

Bæyer (Adolphe). — Sur la phtaline et la phtalidéine du phénol, livr. 421, janvier, p. 53. — Sur les combinaisons de l'acide phtalique avec les phénols, livr. 422, février, p. 149. — La fluorescéine, son histoire et ses combinaisons, livr. 422, février, p. 149.

Balard. — Ses premiers débuts en chimie, livr. 424, avril, p. 441.

Balbiani. — Sur la vitalité des œufs du phylloxera, livr. 421, janvier, p. 94. — Sur l'insecte destructeur du phylloxera dont a parlé M. Laliman, livr. 430, octobre, p. 1092.

Bannow. — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur les dérivés alcooliques et leurs préparations, livr. 430, octobre, p. 1034.

Barety. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citation, livr. 425, mai, p. 459.

Barfoed. — Recherche de la résine dans les savons, livr. 429, septembre, p. 991.

Barral (J.-B.). — Sur la chute d'air froid qui a produit la gelée désastreuse au milieu d'avril 1876, livr. 422, février, p. 178.

Barré. — Dégagement de l'ammoniaque observé lors de la rupture de certaines barres d'acier, livr. 421, janvier, p. 95.

Bastian (Dr). — Réponse à Pasteur, livr. 423, mars, p. 319 et 327. — Annonce à l'Académie qu'il est aux ordres de la Commission, livr. 424, avril, p. 444.

Baudrimont (A.). — Sur un procédé pour reconnaître les vins colorés par la fuchsine, livr. 427, juillet, p. 729. — Les équivalents chimiques comparés aux éléments corpusculaires, livr. 429, septembre, p. 926.

Baumann (E.). — Synthèse des éthers sulfuriques acides des phénols, livr. 425, mai, p. 508.

Bavay. — Sur l'anguillule intestinale, livr. 423, mars, p. 824.

Bechamp (A.). — La matière colorante du sang, livr. 421, janvier, p. 106. — Sur la constitution physique du globule sanguin, livr. 432, décembre, p. 1259.

Béchamp (J.). — Action des bases et des acides anhydres, livr. 432, décembre, p. 1244.

Béchamp (A.) et **G. Eustache.** — Sur l'altération des œufs provoquée par des moisissures venues de l'extérieur, livr. 432, décembre, p. 1269.

Beckurts et **R. Otto.** — Préparation de l'acide propionique au moyen du propionitrile, livr. 429, septembre, p. 936.

Becquerel. — Observations de température dans l'air et sous des sols gazonnés et dénudés, livr. 425, mai, p. 544. — Observations de Morin à ce sujet, livr. 425, mai, p. 544.

Bellamy (Félix). — Observations sur la définition des sels, livr. 422, février, p. 115. — Siphonnement et migration des gaz, livr. 422, février, p. 133.

Benner (Ch.). — Falsification de la poudre de garance et des dérivés de garance, tels que fleur et garancine, livr. 432, décembre, p. 1299.

Bergeron et **Clouet.** — Nouvelles recherches physiologiques sur la fuchsine pure, livr. 422, février, p. 187.

Bergeron. — Sur les propriétés toxiques du cuivre, livr. 423, mars, p. 326.

Berigny (Adolphe). — Sur la quantité d'eau tombée et recueillie pendant les plus fortes averses de 1860 à 1876, livr. 422, février, p. 178.

Bernard et **L. Ehrmann.** — Sur un moyen rapide de dosage de la chaux en présence de la magnésie et sur l'application de la magnésie à la défécation des jus sucrés, livr. 422, février, p. 177.

Bernard (Cl.). — Critique expérimentale sur la fonction glycogénique du foie, livr. 427, juillet, p. 728, et livr. 430, octobre, p. 1093.

Bernebot Moens. — Dosage des alcaloïdes des écorces des cinchonas et particulièrement du *cinchona Ledgeriana*, livr. 421, janvier, p. 101.

Bernthsen. — Sur l'action de l'hydrogène naissant sur la théobenzamide, livr. 426, juin, p. 582.

Berorhard. — Tartrifuge lubrifiant, livr. 431, novembre p. 1178.

Bert (Paul). — Sur la transmission des excitations dans les nerfs de sensibilité, livr. 423, mars, p. 317. — De l'emploi de l'oxygène à haute tension comme procédé d'investigation physiologique des venins et des virus, livr. 427, juillet, p. 684. — Sur le sang dont la virulence résiste à l'action de l'oxygène comprimé et à celle de l'alcool, livr. 429, septembre, p. 970.

Berthelot. — Nouvelles recherches sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension, livr. 421, janvier, p. 84. — Expériences tendant à prouver qu'il ne se produit pas d'oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis, livr. 422, février, p. 185. — Influence de la pression sur les phénomènes chimiques, livr. 424, avril, p. 446. — Sur la présence de la benzine dans le gaz d'éclairage, livr. 425, mai, p. 546. — Recherches sur l'acide iodique, livr. 425, mai, p. 555. — Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de verre scellé par fusion, livr. 426, juin, p. 604. — Sur l'analyse des gaz pyrogénés, livr. 426, juin, p. 651. — Réponse à la Note de Wurtz, relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique, livr. 427, juillet, p. 667. — Atomes et équivalents, réponse à Wurtz, livr. 427, juillet, p. 674. — Sur la loi de Dulong et Petit, réponse à Fizeau. livr. 427, juillet, p. 678. — Sur la notation de Berzélius, livr. 428, août, p. 779. — Sur l'équivalent des composés organiques, livr. 428, août, p. 800. — Remarques sur l'isomorphine, livr. 428, août, p. 845. — Recherches sur le chloral anhydre et sur son hydrate, livr. 428, août, p. 853. — Fixation de l'azote sur les matières organiques et formation de l'ozone sous l'influence des faibles tensions électriques, livr. 429, septembre, p. 966. — Sur les variations de chaleur dégagées dans l'union de l'acide sulfurique et de l'eau, livr. 431, novembre, p. 1180. — Sa lettre à Marignac sur les systèmes de notation chimique, livr. 432, décembre, p. 1254. — Sur le principe du travail *maximum* et sur la décomposition spontanée du bioxyde de baryum, livr. 432, décembre, p. 1271. — Sur les limites de l'éthérification, livr. 432, décembre, p. 1271.

Bertillon. — Prix Montyon (statistique), mention honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Bertrand (Alex.). — Découverte d'un port gaulois près Saint-Nazaire, etc., livr. 425, mai, p. 555.

Bezold. — La théorie des couleurs appliquée à l'art et à l'industrie, livr. 430, octobre, p. 1058.

Biedermann (Adolphe) et **Oscar Dœbner**, de Berlin. — Leur rapport de l'Exposition de Vienne sur les acides organiques, livr. 426, juin, p. 608 à 651.

Blondeau (Charles). — Du phylloxera et des moyens propres à neutraliser son action sur la vigne, livr. 423, août, p. 770.

Blondonneau. — De l'iodure d'amidon, livr. 431, novembre, p. 1181.

Bochefontaine et **C. de Freitas.** — Action physiologique du Pao-pereira, livr. 429, septembre, p. 974.

Bochefontaine et **Chalbert.** — Sur l'action physiologique du salicylate de soude, livr. 431, novembre, p. 1172.

Boëttger. — Réactif propre à reconnaître une trace de fer dans un sel de nickel, livr. 429, septembre, p. 992. — Extraction de l'or et de l'argent des bains galvaniques, livr. 431, novembre, p. 1216.

Bohn. — Nouveau baromètre à siphon, livr. 425, mai, p. 522.

Boiteau. — Traitement des vignes phylloxérées, livr. 421, janvier, p. 88; livr. 422, février, p. 183; livr. 423, mars, p. 323; livr. 429, septembre, p. 967.

Bong (Gaston). — Sur certaines matières colorantes pourpres dérivées du cyanogène, livr. 421, janvier. p. 106.

Bonnafont (Dr). — Trépanation de la membrane du tympan contre un cas de surdité, livr. 428, août, p. 854.

Bornet (Edmond). — Prix Demazières (botanique), livr. 425, mai, p. 459.

Borelly. — Observation d'un des satellites de Mars, livr. 431, novembre, p. 1172.

Bouchard. — Sur les précautions prises par les tortues pour se préserver du froid, etc., livr. 425, mai, p. 558.

Bouchardat. — Sur la cinchonidine, livr. 425, mai, p. 502.

Bouchut. — Numération des globules du lait pour l'analyse du lait de femme, livr. 432, décembre, p. 1272.

Bouchut et **Dubrisay.** — Sur la numération des globules du sang dans la diphtérie, livr. 429, septembre, p. 965.

Bouillaud. — Sur la question de la nature et de la contagion de la fièvre typhoïde, livr. 423, mars, p. 313.

Bouley. — Rapport fait, au nom de la Commission du phylloxera, sur les mesures à prendre contre les ravages de cet insecte, livr. 424, avril, p. 444. — Sur le charbon dit *sang de rate*, livr. 426, juin, p. 602.

Bourry (Ernest), de Dornach. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1132.

Boussingault (Joseph). — Sur la matière sucrée contenue dans les pétales des fleurs, livr. 421, janvier, p. 87.

Boussingault. — Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide, livr. 425, mai, p. 544.

Boutigny. — Existence présumée d'un satellite de Mars, livr. 431, novembre, p. 1172.

Boutin. — Sur les bourgeons des boutons de la vigne appliqués à la fabrication du papier, livr. 424, avril, p. 439.

Brame (Dr). — Sur les ophthalmies. Leur traitement, livr. 424, avril, p. 442. — Traitement de l'ozène, livr. 425, mai, p. 556.

Brame (Dr), de Toulon. — Sur le soufre insoluble, livr. 432, décembre, p. 1241.

Braun (Dr). — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur l'industrie du sulfure de carbone, livr. 423, mars, p. 263.

Breguet. — Présentation du téléphone de Graham Bell, livr. 432, décembre, p. 1263.

Breithaupt, de Haguenau. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1132.

Bressa (Dr), de Turin. — Son prix pour la découverte la plus éclatante, livr. 422, février, p. 183.

Brochard (Dr). — Prix Montyon (médecine et chirurgie). Citation, livr. 425, mai, p. 459.

C

Cahours (A). — Recherches sur les eugénols substitués, livr. 423, mars, p. 316.

Cailletet. — Manomètre à mesurer les hautes pressions, livr. 422, février, p. 175. — Sur la liquéfaction de l'acétylène, livr. 432, décembre, p. 1269.

Cannizaro. — Recherches sur l'acide santonique, livr. 432, décembre, p. 1246.

Carnot. — Sur de nouveaux sels de bismuth (les hyposulfites doubles de bismuth et d'alcalis) et leur emploi à la recherche de la potasse, livr. 421, janvier, p. 98. — *Idem*, p. 100.

Carré. — Conducteurs en charbon pour la lumière électrique, livr. 424, avril, p. 438.

Casamajor (Paul). — Nouveau procédé pour la détermination du coefficient de pureté des dissolutions sucrées, livr. 423, mars, p. 227. *Idem*, livr. 428, août, p. 862. — Sur une nouvelle burette. *Idem*, p. 865. — Dosage de la potasse sous forme de bitartrate, livr. 431, novembre, p. 1165.

Cassius. — Préparation du sulfure de carbone amené à l'état solide au moyen de la gélatine, livr. 432, décembre, p. 1261.

Cazeneuve et **A. Livon.** — Nouvelles recherches sur la fermentation alcaline de l'urine, livr. 431, novembre, p. 1172.

Catillon. — Sur les propriétés physiologiques et thérapeutiques de la glycérine, livr. 423, mars, p. 318.

Champion et **Pellet.** — Nouvel inflammateur pour torpilles automatiques, livr. 424, avril, p. 408.

Chapelas. — Etoiles filantes du mois d'août, livr. 430, octobre, p. 1091.

Chevreul. — Note sur ses derniers travaux, livr. 422, février, p. 179. — Remarques sur une Note de Radziszewski, relative à la phosphorescence des corps organisés, livr. 424, avril, p. 438. — Sur un phénomène de l'insolation de l'œil, livr. 426, juin, p. 595. — Résumé d'une histoire de la matière : l'alchimie, livr. 432, décembre, p. 1260 et 1263. — Sur une des causes de la coloration en rouge des feuilles du *Cissus quinquefolia*, livr. 432, décembre, p. 1260.

Clermont et **H. Guiot.** — Sur le sulfure de manganèse, livr. 425, mai, p. 549. — Sur la dissociation des sels ammoniacaux en présence des sulfures métalliques, livr. 428, août, p. 855.

Cloez (B.). — Sur les modifications de l'acide éléo-margarique produites par la lumière et par la chaleur, livr. 421, janvier, p. 84. — Prix Jecker (chimie), livr. 425, mai, p. 559.

Coggia. — Nouvelle comète, livr. 431, novembre, p. 1172.

Coquillon. — Sur la dissociation des carbures au moyen du fil de palladium, etc., livr. 428, août, p. 851.

Corenwinder. — Sur la présence du sucre dans les feuilles de betteraves, livr. 422, février, p. 177.

Corenwinder et **G. Contamine.** — Recherches sur l'acide phosphorique des terrains arables, livr. 430, octobre, p. 1092.

Cornu. — Mémoire sur la détermination de la vitesse de la lumière, livr. 424, avril, p. 440. — Sur le spectre de l'étoile nouvelle, livr. 421, janvier, p. 95.

Cornu (Maxime). — Sur l'arrachage des vignes phylloxérées, livr. 426, juin, p. 597.

Cosson. — Réponse à la dernière communication de Roudaire, livr. 428, août, p. 854.

Coste. — Recherches statistiques sur la Sologne, livr. 427, juillet, p. 729.

Courtois (Cl.) et **Comp.** — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1132.

Coyne. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citation honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Crookes. — Réclamations au sujet de son radiomètre, livr. 421, janvier, p. 95. — Sur l'orthéoscope, nouvelle disposition du radiomètre, livr. 426, juin, p. 608.

Crova. — Prix Bordin (physique). Encouragement de 1,000 francs, livr. 425, mai, p. 559.

Curie. — Traitement des affections cancéreuses, livr. 424, avril, p. 445.

D

Dale (R.-S.). et **C. Schorlemmer.** — Transformation de l'aurine en rosaniline, livr. 428, août, p. 935.

Damour. — Sur un fer métallique trouvé à *Santa-Catarina* (Brésil), livr. 424, avril, p. 446.

Dandiran et **Wegelin**, de Mulhouse. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1131.

Darboux. — Grand prix des sciences mathématiques, livr. 425, mai, p. 559.

Daubrée. — Ses observations au sujet de la communication de Barré, livr. 421, janvier, p. 95. — Actions physiques et mécaniques exercées par les gaz incandescents et fortement comprimés, lors de la combustion de la poudre. — Application de ces faits à certains caractères des météorites et des bolides, livr. 424, avril, p. 444; livr. 425, mai, p. 544. — Rapports relatifs aux publications géologiques faites en vue de l'exécution du chemin de fer sous-marin entre la France et l'Angleterre, livr. 427, juillet, p. 735. — Sur le fer nickelé de Sainte-Catherine, livr. 428, août, p. 851.

Davaine. — Observations relatives aux expériences de Bert sur la maladie charbonneuse, livr. 427, juillet, p. 733.

Debray. — Son élection à l'Académie des sciences, livr. 424, avril, p. 441. — Son installation, livr. 424, avril, p. 446.

Decaisne (Dr). — Intoxication par les sels de cuivre, livr. 425, mai, p. 557.

Decharme. — Expériences sur les anneaux colorés, livr. 422, février, p. 179.

Declat (Dr). — Sur une maladie connue au Sénégal sous le nom de *Nelavan*, livr. 427, juillet, p. 729.

Dehaynin. — Sa lettre sur la production de l'anthracène, livr. 432, décembre, p. 1309.

Delachanal. — Sur les conditions pratiques de l'emploi des insecticides contre le phylloxera, livr. 421, janvier, p. 86.

Delorme. — Étude sur le phylloxera, livr. 431, novembre, p. 1186.

Delaunay (G.). — Prix Montyon (statistique), mention honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Demole. — Sur l'expérience de Pregny pour le phylloxera, livr. 425, mai, p. 544.

Denayrouse et **Jablochkoff.** — Sur la divisibilité de la lumière électrique, livr. 425, mai, p. 555.

Depierre. — Avenir de l'industrie de la garance, livr. 432, décembre, p. 1299.

Deprez. — Prix Montyon (mécanique), livr. 425, mai, p. 559.

Descloizeaux. — Sur la forme cristalline et les propriétés optiques du protiodure de mercure, livr. 427, août, p. 845.

Deville (Henry). — Sur les équivalents, livr. 425, mai, p. 553. — Sur la loi des volumes de Gay-Lussac, livr. 427, juillet, p. 661. — Sur la densité de vapeurs, livr. 428, août, p. 793.

Deville (Henry) et **Debray.** — Sur les propriétés chimiques et physiques du ruthénium, livr. 421, janvier, p. 83.

Dien. — Sur les cordes graves du piano, livr. 428, août, p. 850.

Dieulafait. — L'acide borique; méthodes de recherches; origine et mode de formation, livr. 431, novembre, p. 1176.

Ditte. — Sa réclamation pour priorité contre Yvon, livr. 427, juillet, p. 732. — Sur la séparation du fer, du chrome et de l'uranium, livr. 429, septembre, p. 970. — Sur quelques propriétés du sulfure de cadmium, livr. 429, septembre, p. 973.

Dœbner et **W. Stackmann.** — Sur l'action du trichlorure de benzimyle sur le phénol, livr. 425, mai p. 512.

Dollfus, Miegh et **Comp.**, de Mulhouse et de Dornach. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1142.

Don Pedro d'Alcantara. — Communique des Mémoires de Bovet et de Guignet, livr. 426, juin, p. 606. — Son élection comme associé libre, livr. 428, août, p. 850. — Son élection approuvée, livr. 428, août, p. 853. — Ses remercîments, livr. 429, septembre, p. 965.

Downes et **Blunt.** — Influence de la lumière sur les bactéries, livr. 429, septembre, p. 981.

Drapier (H.). — Découverte de l'oxygène dans le soleil, livr. 431, novembre, p. 1178.

Duboué. — Prix Bréant (médecine et chirurgie). Encouragement de 2,000 francs, livr. 425, mai, p. 559.

Dubreuil. — Propriétés du sumac pour guérir une des maladies de la vigne, livr. 422, février, p. 186.

Dubrunfaut. — Communication d'une lettre de Gauss, livr. 426, juin, p. 606.

Duchemin (Emile). — Note au sujet du prix de 6,000 francs sur l'application de la vapeur à la marine militaire, livr. 426, juin, p. 593. — Réclamation de priorité contre Duter, livr. 429, septembre, p. 968. — Nouveaux rapports sur sa boussole, livr. 432, décembre, p. 1309.

Ducla. — Procédé de préparation industrielle des sels d'alumine purs, livr. 426, juin, p. 598.

Dufresnoy. — Emploi des terres pyriteuses pour le traitement des vignes phylloxérées, livr. 431, novembre, p. 1178.

Dumas. — Ses réserves sur le rapport de Favé, etc., concernant Roudaire, livr. 427, juillet, p. 683 et 726. — Sa réclamation en faveur de *feu* Piria, livr. 429, septembre, p. 963.

Dumont. — Projet d'un canal d'irrigation du Rhône. Note de Lesseps, livr. 422, février, p. 179.

Durand (Emile). — Borax exploité en Californie, livr. 425, mai, p. 540.

Durand et **Huguenin**, de Bâle. — Leur exposition à Vienne, livr. 431, novembre, p. 1133.

Duter. — Sur l'aimantation des plaques circulaires où les lignes isodynamiques sont des circonférences concentriques, livr. 429, septembre, p. 967.

Duvillier. — Méthode pour retirer le platine des chloroplatinates, livr. 424, avril, p. 445.

E

Étard (A.). — Sur la préparation des azotites alcalins, livr. 423, mars, p. 321.

F

Farabeuf. — Prix Montyon (médecine et chirurgie). Citation honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Favé. — Rapport sur un projet de mer intérieure dû à Roudaire, livr. 427, juillet, p. 678.

Faye. — Sur un incident qui s'est produit au Congrès de Stuttgard, livr. 431, novembre, p. 1179. — Présentation de *la connaissance des temps* pour 1879, livr. 432, décembre, p. 1271.

Feltz. — Expériences démontrant que la septicité du sang putréfié ne tient pas à un ferment soluble, livr. 425, mai, p. 557. — Sa septicité tient à un ferment figuré, livr. 426, juin, p. 598. — Expériences démontrant qu'il n'y a pas dans le sang putréfié toxique de virus liquides ou solides en dehors des ferments organisés, livr. 427, juillet, p. 733. — Expériences démontrant que ni l'air ni l'oxygène pur comprimés ne détruisent la septicité du sang putréfié, livr. 429, septembre, p. 966. — Expériences démontrant que le chloroforme n'a aucune action ni sur la septicité, ni sur les vibrioniens des sangs putréfiés, livr. 429, septembre, p. 972.

Feltz et **Ritter**. — Nouvelles recherches sur l'action de la fuchsine non arsenicale introduite dans l'estomac et dans le sang, livr. 421, janvier, p. 77. — Sur l'empoisonnement aigu par le sulfate de cuivre, livr. 424, avril, p. 443. — Sur l'empoisonnement aigu par l'acétate de cuivre, livr. 424, avril, p. 447. — Étude comparée des préparations cuivriques introduites dans l'estomac et dans le sang, livr. 428, août, p. 859. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), livr. 425, mai, p. 559.

Figuier. — Table des vingt années de son Annuaire. — Privé des faveurs de l'Académie, livr. 429, septembre, p. 964. — Ses merveilles de l'industrie, livr. 422, février, p. 198.

Filhol et **Vélain**. — Prix Delalande-Guerineau, livr. 425, mai, p. 559.

Fischer (Emile). — Phtaléine-orcine pentabromée, livr. 422, février, p. 174. — Sur une nouvelle classe de bases organiques, les hydrazines, livr. 424, avril, p. 411.

Fischer (Otto). — Sur les phtaléines des bases aromatiques tertiaires, livr. 424, avril, p. 426.

Fizeau. — Nommé vice-président pour 1877, livr. 422, février, p. 182. — Objections à Berthelot, livr. 427, juillet, p. 677.

Fleury. — Procédé pour l'évaluation de l'alcool dans les liquides, livr. 427, juillet, p. 727.

Fordos. — Sur un procédé de recherche de la fuchsine dans les vins, livr. 421, janvier, p. 77 et 78.

Forel. — Sur la transparence de l'eau du lac Leman, livr. 423, mars, p. 326.

Fouqué. — Désigné par l'Académie pour la chaire de Ch. Sainte-Claire Deville au Collége de France, livr. 423, mars, p. 317. — Prix Cuvier, livr. 425, mai, p. 559.

Fournet (G.). — Traitement des vignes phylloxérées par le sulfure de carbone fixé dans des matières pulvérulentes, livr. 423, mars, p. 320.

Frælich. — Electricité et lumière, livr. 425, mai, p. 521.

François. — Sur l'emploi des pyrites dans le traitement des vignes atteintes de l'oïdium et d'anémie (jaunisse), livr. 421, janvier, p. 86.

Frank. — Prix Montyon (médecine et chirurgie). Citation honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Frank (A.), de Stassfurt. — Les engrais de potasse. Rapport de l'Exposition de Vienne, livr. 422, février, p. 498.

Fredericq. — Sur la répartition de l'acide carbonique du sang entre les globules rouges et le sérum, livr. 425, mai, p. 550.

Fremy. — Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles, livr. 426, juin, p. 600. — Méthode générale d'analyse du tissu des végétaux, livr. 421, janvier, p. 94.

Fremy et **Clemandot**. — Recherches sur l'irisation du verre, livr. 423, mars, p. 319.

Friedel et **Crafts**. — Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc., livr. 427, juillet, p. 736; livr. 428, août, p. 848 et 859.

Friedel, Crafts et **Ador**. — Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzophénone, livr. 431, novembre, p. 1181.

G

Galippe. — Malgré la dernière protestation de Bergeron sur la toxicité du cuivre, ce chimiste maintient toutes ses conclusions, livr. 424, avril, p. 444.

Garrigou. — Présence du mercure dans une source de Saint-Nectaire, livr. 426, juin, p. 599.

Gaugain. — Prix Gegner, livr. 425, mai, p. 559.

Gauthier-Villars. — Lettre de Gauss, livr. 427, juillet, p. 735.

Gautier (Armand). — Sur les catéchines ou principes du cachou, livr. 429, septembre, p. 972.

Gayon. — Sur la transformation du sucre cristallisable en glucose inactif dans les sucres bruts de canne, livr. 425, mai, p. 547. — Action des vapeurs toxiques sur la fermentation des fruits, livr. 426, juin, p. 604. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citation honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Gerbault (Charles), de Mulhouse. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1134.

Gerbault (Henry), à Belfort, Mulhouse et Nancy. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1134.

Gervais (Paul). — Nouvel envoi de carcasses du gouvernement du Japon, livr. 427, juillet, p. 730.

Girard (Aimé). — Rapport au ministre sur les procédés saccharimétriques et le rendement des sucres bruts au raffinage, livr. 424, avril, p. 357. — Sur le dosage du sucre réducteur dans les produits commerciaux, livr. 432, décembre, p. 1264.

Gnehm (R.) et **K. Foirer**. — Préparation d'un acide disulfotoluolique, livr. 429, septembre, p. 940.

Godron. — Son élection comme correspondant de la section de botanique, livr. 428, août, p. 854.

Gœtting (Christian). — Sur une nouvelle synthèse de l'aldéhyde (éthyl-salicylique), livr. 426, juin, p. 581.

Goldschmidt (Théodore). — Rapport de l'Exposition de Vienne. L'étain, livr. 431, novembre, p. 1210.

Gournerie (de La). — Recherche de documents relatifs à l'expédition scientifique du Pérou, de 1735 à 1743, livr. 430, octobre, p. 1089.

Gouy. — Sur les caractères des flammes chargées de poussières salines, livr. 430, octobre, p. 1091. — Sur les spectres des métaux à la base des flammes, livr. 423, mars, p. 321.

Govi. — Sur la non-transparence du fer et du platine incandescents, livr. 432, décembre, p. 1257.

Graham (Ch.). — Compte-rendu de l'ouvrage de Pasteur sur la bière, livr. 423, mars, p. 257.

Grawitz. — Sa réponse à Allaud, livr. 425, mai, p. 560.

Griess (Peter). — Sur l'acide hydrodiabenzoïque, livr. 425, mai, p. 507.

Grimaud (de Caux). — Sur les citernes vénitiennes, livr. 431, novembre, p. 1179.

Grinwis. — Théorie des résonateurs, livr. 429, septembre, p. 981.

Gros (J.-G.), de Mulhouse. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1134.

Gros, Roman, Marozeau, de Wesserling, et au Thillot (Vosges). — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1142.

Grüneberg (H.). — Son rapport sur la potasse à l'Exposition de Vienne, livr. 421, janvier, p. 45 à 52.

Gruner. — Sur le vrai sens des mots *fer* et *acier*, livr. 423, mars, p. 329.

Guareschi. — Sur quelques dérivés de la naphtaline, livr. 430, octobre, p. 1055.

Gubler. — Action des alcalins dans l'économie animale ou réponse à Mialhe, livr. 432, décembre, p. 1236.

Guérin (Jules). — Sur l'origine et la nature de la fièvre typhoïde, livr. 424, avril, p. 441; livr. 425, mai, p. 555; livr. 426, juin, p. 605.

Guérout (Aug.). — Recherches sur le coefficient d'écoulement capillaire, livr. 422, février, p. 181. — De l'électrolyse de l'acide sulfureux, livr. 429, septembre, p. 968.

Gueyraud. — Traitement par les sulfocarbonates des vignes d'Orléans et de Saint-Jean-le-Blanc, livr. 428, août, p. 857. — Résultats obtenus par l'emploi des sulfocarbonates sur la vigne avec le pal distributeur, livr. 432, décembre, p. 1267.

Guignet. — Sur la découverte du fer nickelé de Sainte-Catherine, livr. 426, juin, p. 607; livr. 428, août, p. 851.

Guillemare. — Substitution de la chlorophylle aux sels de cuivre employés ordinairement dans la préparation et la conservation des fruits et des légumes verts, livr. 425, mai, p. 550.

Guillemin. — Le Ciel. Notions élémentaires d'astronomie physique, livr. 420, septembre, p. 984.

Gunning. — Sur les causes de production de la mélasse de betterave, livr. 432, décembre, p. 1247. — Sur la fermentation, livr. 432, décembre, p. 1252.

Gurlt (Adolphe). — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur le fer, la fonte, le fer forgé, l'acier, livr. 422, février, p. 206; livr. 423, mars, p. 281; livr. 424, avril, p. 380.

Guyot et **Bidaux.** — Recherche de l'acide rosolique en présence de la fuchsine, livr. 421, janvier, p. 75.

H

Haga (Z.). — Absorption des rayons de chaleur par la vapeur d'eau, livr. 425, mai, p. 523.

Hall (Asaph). — Découverte des deux satellites de Mars, livr. 430, octobre, p. 1057 et 1091.

Haller. — Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène, livr. 425, mai, p. 546.

Hankel (W.) et **Wild.** — Magnétisme du nickel et du cobalt, livr. 429, septembre, p. 980.

Hardy et **Gallois.** — Sur le principe actif de l'inée, livr. 423, mars, p. 324. — Prix Barbier (botanique), récompense de 1,000 francs, livr. 425, mai, p. 559.

Hayem. — Des caractères anatomiques du sang chez les nouveau-nés, livr. 427, juillet, p. 727.

Haynald (Louis de). — Nouvel Observatoire à Halocsa (Hongrie), livr. 426, juin, p. 585.

Hébert. — Son élection dans la section de minéralogie et géologie, livr. 424, avril, p. 447, et livr. 425, mai, p. 546.

Hehner (Otto). — Analyse de la graisse du beurre considéré surtout au point de vue de la découverte et du dosage des graisses étrangères, livr. 429, septembre, p. 941.

Henriot. — Prix Laplace, livr. 425, mai, p. 559.

Hermann. — Sur les produits de décomposition de l'éther succinylosuccinique, livr. 426, juin, p. 585.

Henry (Paul et Prosper). — Observation du satellite de Mars, livr. 430, octobre, p. 1093.

Hepp (Paul). — Sur la trinitrobenzine, livr. 425, mai, p. 512.

Hery (Dr). — Une conquête médicale ou la goutte et le rhumatisme guéris par le salicylate de soude, livr. 432, décembre, p. 1219.

Hesse. — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur les alcaloïdes, livr. 425, mai, p. 459. — Sur la conquinine, livr. 425, mai, p. 504. — Contributions à la connaissance des écorces de quinquina, livr. 427, juillet, p. 727. — Sur la cousconine tirée de l'écorce de quinquina cousco, livr. 427, juillet, p. 697. — Sur l'aricine, livr. 427, juillet, p. 762.

Hetet. — Emploi de l'eau de chaux pour fixer les acides gras des eaux d'alimentation des chaudières dans les machines pourvues de condenseurs à la surface, livr. 432, décembre, p. 1257.

Heuzé. — Prix Montyon (statistique), mention honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Hœffely et **Comp.**, au château de Pfastadt. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1143.

Hofer-Grosjean (Edouard), de Mulhouse. — Livr. 431, novembre, p. 1143.

Hofmann (A.-W.). — Sur la chrysoïdine et sur une nouvelle matière colorante, livr. 431, novembre, p. 1156 et 1158.

Holtoff (Carl.). — Dosage du phosphore dans les minerais de fer, livr. 431, novembre, p. 1182.

Hornstein (Carl). — Relations des phénomènes solaires avec le magnétisme terrestre, livr. 430, octobre, p. 1064.

Horstmann. — Sur la densité de vapeur des sulfhydrates d'ammoniaque, livr. 429, septembre, p. 968.

Houzeau. — Procédé pour reconnaître un quatre-millionième d'ammoniaque, livr. 425, mai, p. 545.

Howard (David). — Sa lettre au sujet des alcaloïdes du quinquina, livr. 431, novembre, p. 1216.

Husson. — Son ouvrage ayant pour titre : Du vin, ses propriétés, sa composition, sa préparation, etc., livr. 429, septembre, p. 970. — Corps gras introduits frauduleusement dans le beurre. Procédé pour les rechercher, livr. 432, décembre, p. 1260.

J

Jacobs. — Sur l'emploi de l'iodure de potassium dans la colique et dans la paralysie saturnine, d'après la méthode de Melsens, livr. 421, janvier, p. 90.

Janssen. — Reproduction par la photographie des « grains de riz » de la surface solaire, livr. 429, septembre, p. 972. — Discours prononcé sur la tombe de Le Verrier. — Analyse sommaire de ses grands travaux, livr. 431, novembre, p. 1173.

Jarmin. — Six leçons sur la teinture des laines professées à la Société des arts de Londres, livr. 421, 422, 423, janvier, février et mars, p. 7, 135, 297.

Jarriant. — Sur une nouvelle disposition des paratonnerres, livr. 423, mars, p. 320.

Jean (Ferdinand). — Sur un procédé de titrage des sulfates alcalins, livr. 21, janvier, p. 86. — Dosage rapide de la potasse et de la soude, livr. 427, juillet, p. 765. — Sur un appareil utilisable pour les évaporations, livr. 427, juillet, p. 766.

Jobst. — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur la culture des quinquinas, livr. 425, mai, p. 495.

Jodin (V.). — Recherches sur la glycogénèse végétale, livr. 432, décembre, p. 1259.

Jolly et **Pacquelin.** — Réponse à une Note de Thudicum et Kingzett, livr. 422, février, p. 223.

Jolly, de Toulouse. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citation honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Jungfleisch (E.). — Sur la production de l'acide racémique dans la fabrication de l'acide tartrique, livr. 432, décembre, p. 1265.

K

Kastner (F.). — Son pyrophone ou flammes chantantes, livr. 422, février, p. 183.

Kastner (Lad.). — Dosage du tellurium, livr. 432, décembre, p. 1310.

Kerl (Bruno) de Berlin. — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur le cuivre, livr. 425, mai, p. 473.

Kestner (Charles). Société anonyme à Thann. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1133.

Kestner et **Comp.**, à Bellevue, par Giromagny (Hautes-Pyrénées). — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1134.

Kingzett (Charles-T.). — Sur l'oxydation partielle des huiles essentielles, 4me partie, livr. 427, juillet, p. 709. — Sur les désinfectants antiseptiques. Procédés sanitaires employés par la nature, conduisant à des perfectionnements dans la production des désinfectants antiseptiques et dans la préparation de l'albumine du commerce, livr. 427, juillet, p. 715. — Histoire, produits et procédés du commerce de la soude avec les nouveaux perfectionnements, livr. 432, décembre, p. 1238.

Klebs. — Sur la cause du charbon, livr. 432, décembre, p. 1262.

Kœchlin (Camille). — Sur le noir d'aniline, livr. 421, janvier, p. 82.

Kœchlin-Baumgartner et **Comp.**, de Larrach. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1143.

Kœchlin frères. — Procédé pour éviter le verdissage du noir d'aniline, livr. 421, janvier, p. 81. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1143.

Kolbe (H.). — L'état actuel de la chimie en Allemagne et en France, livr. 421, janvier, p. 60.

Kosmann. — Ses recherches sur la glycérine, la cellulose et la gomme, livr. 429, septembre, p. 973.

Krause (J.). — Préparation du thallium, livr. 429, septembre, p. 992.

Kraut (Karle). — L'industrie des corps gras et la glycérine (rapport de l'Exposition de Vienne), livr. 429, septembre, p. 883.

Kretz. — Prix Poncelet (mécanique), livr. 425, mai, p. 559.

Kramer (Gustave). — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur l'acide acétique, livr. 427, juillet, p. 751.

Kvassey (E.). — Présence du phylloxera dans les vignobles de la Hongrie, livr. 422, février, p. 180.

L

Labbé. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citat. honor., livr. 425, mai, p. 559.

Laliman. — Sur un insecte destructeur du phylloxera livr. 430, octobre p. 1092.

Lamansky. — Chaleur des rayons lumineux, livr. 429, septembre, p. 981.

Lamarre. Prix Barbier (botanique). Récompense de 500 francs, livr. 425, mai, p. 559.

Landolph. — Sur l'emploi du fluorure de bore comme deshydratant, livr. 428, août, p. 855.

Laubenheimer. — Sur les combinaisons orthodinitrées, livr. 425, mai, p. 509.

Laujorrois. — Sur les propriétés antiseptiques du bichromate de potasse, livr. 425, mai, p. 548.

Laureau. — Sur le pouvoir absorbant du charbon de bois par le sulfure de carbone et sur l'emploi du charbon sulfo-carbonique à la destruction du phylloxera, livr. 422, février, p. 180.

Lauth (Ch.). — Sur les eaux d'égout. Analyses, livr. 425, mai, p. 517.

Laveran. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citat. honor., livr. 425, mai, p. 559.

Lechartier et **Bellamy**. — Sur la présence du zinc dans les corps des animaux et dans les végétaux, livr. 425, mai, p. 551. — Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits, livr. 426, juin, p. 604.

Le Chatelier. — Sur les sels des chotts algériens, livr. 424, avril, p. 443.

Leclanché. — Nouvelle pile au peroxyde de manganèse, livr. 423, mars, p. 332.

Leclercq. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), citation honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Le Dieu. — Prix extraordinaire de 6,000 francs sur l'application de la vapeur à la marine militaire, livr. 425, mai, p. 559.

Ledderhose (Georges). — Sur le chlorhydrate de glycosamine, livr. 422, février, p. 197.

Lemoine (G.) — Action de la lumière sur l'acide iodhydrique, livr. 429, septembre, p. 964.

Leplay. — Absorption par une prairie des principes fertilisants dans un liquide chargé de purin et employé en arrosage, livr. 422, février, p. 178.

Lermite. — Protection des inventions dans la science et dans l'industrie, livr. 430, octobre, p. 1065.

Lesseps. — Sur le projet d'*un canal d'irrigation du Rhône*, dû à Aristide Dumont, livr. 422, février, p. 179.

Le Verrier. — Sur le passage possible d'une petite planète sur le disque du soleil, livr. 424, avril, p. 440. — Sa mort. Ses funérailles. Discours prononcés sur sa tombe, livr. 431, novembre, p. 1173.

Levy — Dosages de l'ammoniaque contenue dans l'air et dans les eaux météoriques, livr. 427, juillet, p. 733; livr. 428, août, p. 856.

Leymerie. — Sur un nouveau gîte de mercure coulant, livr. 426, juin, p. 596.

Lieberman et **F. Schwarzer**. — Sur l'acide rosolique, livr. 421, janvier, p. 89.

Liebermann et **Waldestein**. — Présence de l'émodine dans la racine de *rhamnus frangula*, livr. 425, mai, p. 509.

Liebermann et **O. Burq**. — Sur la brésiline, livr. 425, mai, p. 509.

Livache. — Sur la nature des gaz contenus dans les tissus des fruits, livr. 429, septembre, p. 969.

Lœwe. — Méthode nouvelle pour déterminer les points de fusion des divers corps, livr. 425; mai, p. 522.

Lœwenthel — Caractère de l'acide chlorhydrique libre dans un mélange avec les chlorures, livr. 429, septembre, p. 991.

Lorin. — Sources d'oxyde de carbone, livr. 429, septembre, p. 974.

Lory. — Sa nomination comme correspondant dans la section de minéralogie, livr. 423, mars, p. 325.

Lunay. — Sur le fer nickelé de Sainte-Catherine, livr. 428, août, p. 859.

Luynes (De). Sur certaines altérations du verre, livr. 423, mars, p. 325.

Lyte (Maxwell). — Sur la séparation d'un mélange de plomb, zinc et argent, livr. 432, décembre, p. 1249.

M

Macagno. — Recherches sur les fonctions des feuilles de la vigne, livr. 432, décembre, p. 1262. — Action de la lumière solaire avec des degrés variables d'intensité sur la vigne, livr. 432, décembre, p. 1267.

Maistre. — Effets des sulfo-carbonates dilués sur les vignes, livr. 423, mars, p. 315; livr. 430, octobre, p. 1096.

Marcker (May). — Son rapport de l'Exposition de Vienne. Alcools, leur fabrication. — Fermentation alcoolique. — Fermentations secondaires. — Théorie de la saccharification. — Pratique de la fabrication des alcools. — Progrès dans les diverses opérations de la fabrication des alcools, livr. 430, octobre, p. 995.

Marès. — Sur l'emploi des sulfo-carbonates et du sulfure de carbone dans le traitement de la vigne, livr. 428, août, p. 846. — Sur la disparition spontanée du phylloxera, livr. 431, novembre, p. 1171.

Margottet. — Sur quelques séléniures et tellurures, livr. 427, juillet, p. 730.

Marignac. — Sur les équivalents chimiques et les poids atomiques, comme base d'un système de notation, livr. 429, septembre, p. 920. — Sur un bloc erratique de granite des environs de Genève, livr. 431, novembre, p. 1171. — Réponse à Berthelot sur la notation chimique, livr. 432, décembre, p. 1256.

Martelet. — Son rapport sur les causes d'une explosion de chaudière à vapeur survenue dans une raffinerie à la Villette, livr. 423, mars, p. 331.

Marty. — Sur la recherche de l'acide salicylique et critique du procédé Robinet, livr. 428, août, p. 360. — Note au sujet des vins plâtrés, livr. 429, septembre, p. 990.

Mascart. — Son traité d'électricité statique, livr. 429, septembre, p. 982.

Matthey. — Règle en platine iridié de l'association géologique internationale, livr. 421, janvier, p. 91.

Maumené. — Sur la nécessité d'abandonner l'aréomètre de Baumé et de le remplacer par le densimètre Gay-Lussac, livr. 423, mars, p. 321. — Sur les quantités de chaleur dégagées dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, livr. 432, décembre, p. 1273.

Mayencon et **Bergeret.** — Prix Montyon (médecine et chirurgie), mention honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Mayet. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), livr. 425, mai, p. 559.

Méhay. — La conception et le mode de représentation des noyaux benzoliques dans les formules rationnelles, livr. 421, janvier, p. 96, et livr. 423, mars, p. 335. — La théorie atomique et le rôle de l'imagination dans la science, livr. 431, novembre, p. 1160.

Meister, Lucius et **Bruning.** — Nouvelle méthode de dosage de l'anthracène brut, livr. 426, juin, p. 654.

Melnikoff. — De la fabrication des alcools de fruits en Russie méridionale, livr. 428, août, p. 877.

Melsens. — Prix Montyon (arts insalubres). Prix de 2,500 francs, livr. 425, mai, p. 559.

Mennesson (Dr). — Effets de la faradisation dans un cas de rage sur l'espèce humaine, livr. 432, décembre, p. 1268.

Mercier. — Sur un procédé de solidification du sulfure de carbone, livr. 426, juin, p. 596.

Meunier (Stanislas). — Recherches expérimentales sur les sulfures naturels, livr. 425, mai, p. 548.

Meyer frères, de Mulhouse. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1144.

Meyerstein. — Sténochromie. Nouveau procédé pour imprimer plusieurs couleurs à la fois, livr. 427, juillet, p. 758.

Mialhe. — Prix Montyon (physiologie expérimentale). Médaille de 500 francs, livr. 425, mai, p. 559. — Nouvelles recherches sur le rôle des alcalins dans l'économie animale, livr. 432, décembre, p. 1226.

Michael et **S. Gabriel.** — Action des déshydratants sur les anhydrides acides, livr. 429, septembre, p. 938.

Michler (W.). Sur l'action des chlorures acides sur les amines tertiaires, livr. 425, mai p. 514.

Milan-Nevolé. — Étude de quelques dérivés de l'éthylvinyle, livr. 430, octobre, p. 1093.

Moissan (H.). Sur les oxydes de fer, livr. 427, juillet, p. 730.

Moncel (Du). — De la transmission électrique à travers le sol, par l'intermédiaire des arbres, livr. 428, août, p. 857. — Sa protestation contre une réclame sur un nouveau paratonnerre, livr. 428, août, p. 858.

Montgolfier. — Sur le camphre monobromé et dibromé, livr. 421, janvier, p. 104. — Sur le camphre de patchouli, livr. 422, février, p. 186.

Morat et **Toussaint.** — Prix Montyon (physiologie expérimentale), livr. 425, mai, p. 559.

Morel. — Recherches sur le tétrachlorure de carbone et sur son emploi comme anesthésique, livr. 428, août, p. 848.

Morin (H.). — Sur le sucre réducteur des produits commerciaux dans ses rapports avec la saccharimétrie, livr. 432, décembre, p. 1265.

Morton (Henry). — Thallène. Son origine et histoire de sa découverte, livr. 421, janvier, p. 74.

Mott (Henry). — Fabrication du beurre artificiel, livr. 430, octobre, p. 1082.

Mouchez (Le Capitaine). — Exploration des golfes des deux Syrtes entre Sfax et Benghazi, livr. 422, février, p. 184. — Observations critiques sur l'ouvrage de Yvon Villarceau *la Nouvelle navigation*, livr. 427, juillet, p. 729 et 734; livr. 428, août, p. 846.

Mouillefer. — Sur la décortication des ceps suivie d'un badigeonnage aux sulfo-carbonates contre le phylloxera, livr. 422, février, p. 176. — Expériences faites à la station de Cognac, livr. 426, juin, p. 606. — État des vignes à Cognac, livr. 428, août, p. 855.

Mousson. Le Diasporomètre, livr. 430, octobre, p. 1065.

Muller-Schultz (Edouard), de Dornach. — Son exposition à Vienne, livr. 431, novembre, p. 1135.

Muntz (A.) et **A. Aubin.** — Recherches sur la mannite, au point de vue de ses propriétés optiques, livr. 422, février, p. 176. — Prix Desmazières (botanique). Encouragement de 500 francs, livr. 425, mai, p. 559. — Sur la fixation du tannin par les tissus végétaux, livr. 426, juin, p. 599.

N

Naquet (Alfred). — Comptes rendus des progrès chimiques, livr. 421, janvier, p. 104. — La discussion de Wurtz, Deville et Berthelot, livr. 428, août, p. 801.

Naudin. — Lettre critique à propos de la mer intérieure du Sahara algérien, livr. 427, juillet, p. 734. — Réponse de Roudaire, livr. 428, août, p. 852.

Nessler. — Conservation du vin par l'acide salicylique, livr. 425, mai, p. 543.

Nietzky. — Sur quelques dérivés azoïques amides de la série du toluène, livr. 427, juillet, p. 689. — Sur le paradiamidotoluol et la toluquinone, livr. 427, juillet, p. 689.

Noëlting (E.). — Comptes rendus des travaux étrangers, livr. 421, janvier, p. 53; livr. 422, février, p. 192; livr. 424, avril, p. 411; livr. 425, mai, p. 507; livr. 426, juin, p. 581; livr. 427, juillet, p. 686; livr. 430, octobre, p. 1047. — Sur le noyau benzolique. Réponse à M. Mehay, livr. 422, février, p. 197.

Noëlting et **I. Boas Boasson.** — Recherches sur les amines aromatiques, livr. 427, juillet, p. 693.

Nordenskiold. — Sur une nouvelle expédition arctique. Reproductions photographiques de vues du Gröenland, livr. 426, juin, p. 596; livr. 428, août, p. 857.

O

Olivier. — Sur un fait singulier de production de chaleur, livr. 425, mai, p. 544.

Odling (William). — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur l'extraction de l'argent des pyrites grillées, livr. 431, novembre, p. 1209.

Ost (Hermann). — Synthèse d'acides polybasiques par l'action de l'acide carbonique sur l'acide salicylique, livr. 425, mai, p. 513.

Oustalet. — Prix Thoré (anatomie et zoologie), livr. 425, mai, p. 559.

P

Palisa. — Prix Lalande (astronomie), livr. 425, mai, p. 559.

Panum (Dr). — Sur le poison des matières putrides, les bactéries, l'intoxication putride et la septicémie, livr. 423, mars, p. 242.

Paquelin. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), livr. 425, mai, p. 559.

Paquelin et **Joly**. — Des pyrophosphates en thérapeutique, livr. 429, septembre, p. 973.

Parville (Henry). — Ses causeries scientifiques. Prix de 2,000 fr. de l'Académie française, livr. 429, septembre, p. 964.

Pasteur. — Études sur la bière. Compte rendu de cet ouvrage, par Ch. Graham, livr. 423, mars, p. 257. — Observations à propos d'un mémoire de Bouillaud sur l'étiologie de la fièvre typhoïde, livr. 423, mars, p. 314. — Coloration des conserves alimentaires. Analyse, livr. 423, mars, p. 325. — Sur la cinchonidine, livr. 425, mai, p. 500. — Réponse aux objections de Bouley, livr. 426, juin, p. 603. — Annonce de son étude des virus et du vaccin en particulier, livr. 428, août, p. 853. — Note sur le charbon et la septicémie, livr., 428, août, p. 857. — Note au sujet de l'expérience du docteur Bastian, relative à l'urine neutralisée par la potasse, livr. 429, septembre, p. 961.

Pasteur et **Joubert**. — Note sur l'altération de l'urine, à propos des dernières communications du docteur Bastian, livr. 422, février, p. 185. — Nouvelle réponse, livr. 423, mars, p. 332. — Sur les germes des bactéries en suspension dans l'atmosphère et dans les eaux, livr. 423, mars, p. 322. — Etude sur la maladie charbonneuse, livr. 426, juin, p. 580. — Charbon et septicémie. La bactéridie, seule cause de la maladie connue sous le nom de charbon ou pustule maligne, livr. 429, septembre, p. 946.

Pasteur et **Bastian**. — Devant la Commission de l'Académie des sciences, livr. 429, septembre, p. 959.

Paternò et **Spica**. — Sur la propylbenzine normale et le propylphénol, livr. 430, octobre, p. 1055.

Patrouillard. — Sur la préparation de l'acétate de magnésie cristallisé et sur la fermentation de ce sel, livr. 425, mai, p. 545.

Paulet (Maxime). — Préservation des vignes d'après Florentinus, livr. 421, janvier, p. 94.

Peligot. — Sur la composition du verre et du cristal chez les anciens, livr. 421, janvier, p. 93.

Pellet. — Sur l'iodure d'amidon. — Théorie de sa décoloration par la chaleur, livr. 429, septembre, p. 988.

Pellet et **L. Pasquier**. — Analyse des produits contenant de la glycose et dosage du sucre dans les substances colorées, par Pellet et L. Pasquier, livr. 430, octobre, p. 1074.

Perier. — Sur les variations du diamètre des globules rouges du sang dans l'espèce humaine, livr. 427, juillet, p. 736.

Perrin. — Prix Montyon (médecine et chirurgie), livr. 425, mai, p. 559.

Perrey. — Sur la préparation de l'acide perchlorique, livr. 427, juillet, p. 767.

Perrot. — Dosage des matières sucrées au moyen des liqueurs titrées, livr. 421, janvier, p. 79.

Petit. — Sur un procédé de préparation de la pilocarpine, livr. 432, décembre, p. 1250.

Philipp (Jul.). — De la constitution de l'outremer, livr. 429, septembre, p. 906.

Phipson. — Sur la phosphorescence des corps organiques, livr. 425, mai, p. 544. — Sur l'acide nitro-salicylique, livr. 426, juin, p. 604. — Observations sur quelques xanthates. Séparation du cobalt et du nickel, livr. 428, août, p. 848.

Pisani. — Sur un silicate de baryte cristallisé obtenu artificiellement, livr. 421, janvier, p. 89. — Examen chimique de la turnirite, livr. 424, avril, p. 445. — Analyse de plusieurs minéraux, livr. 428, août, p. 852.

Planchon. — Prix Barbier (botanique), livr. 425, mai p. 559.

Planchud. — Recherches sur la formation des eaux sulfureuses naturelles, livr. 423, mars, p. 321.

Planté. — Lumière électro-silicique, livr. 426, juin, p. 596.

Plath. — Sur la xanthopurpurine, livr. 421, janvier, p. 58.

Plicque (J.-F.). — Expériences relatives à la formation de l'outremer artificiel, livr. 432, décembre, p. 1307.

Pointcarré. — Prix Montyon (médecine et chirurgie). Citation honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Poncelet (Ve). — Sa donation acceptée par le ministre pour fonder un prix dit *prix Poncelet*, livr. 421, janvier, p. 94.

Poncet. — Prix Montyon (Médecine et chirurgie). Citation honorable, livr. 425, mai, p. 559,

Portes. — Recherches sur les amandes amères, livr. 428, août, p. 859.

Potier et **de Lapparent.** — Résultat des explorations géologiques faites pour les études du chemin de fer sous marin, entre la France et l'Angleterre, livr. 427, juillet, p. 733.

Pouchet. — Souscription pour un buste à lui élever dans le musée d'histoire naturelle de Rouen, livr. 425, mai, p. 549.

Pourat (Dr). — Prix annuel fondé par lui sur une question de physiologie, livr. 432, décembre, p. 1269.

Poussier. — Emploi des chromates alcalins pour la destruction du phylloxera, livr. 421, janvier, p. 94.

Prevost. — Antagonisme mutuel de l'atropine et de la muscarine, livr. 431, novembre, p. 1178.

Prillieux (Ed.). — Invasion du phylloxera dans les vignobles des environs de Vendôme, livr. 430, octobre, p. 1093. — Sur les tavelures et les crevasses des poires, livr. 432, décembre, p. 1272.

Prud'homme. — Fixation de l'indigo sur tissus, livr. 425, mai, p. 542.

Puchot. — Recherches sur le butylène et ses dérivés, livr. 432, décembre, p. 1262.

Q

Quatrefages. — Son intervention dans une discussion sur la contagion, livr. 423, mars, p. 314. — L'espèce humaine, livr. 424, avril, p. 437.

Quesneville (Dr). — Les attaques de Dumas contre les savants étrangers ne sont pas fondées, livr. 429, septembre, p. 963.

R

Rabuteau (Dr). — Recherches sur les propriétés physiologiques et le mode d'élimination de l'éther bromhydrique, livr. 422, février, p. 181. — Sur la localisation du cuivre dans l'organisme après l'ingestion d'un sel de ce métal, livr. 424, avril, p. 349.

Radau. — Ses revues de physique et d'astronomie, livr. 425, mai, p. 521 : Electricité et lumière. — Méthode nouvelle pour déterminer les points de fusion des divers corps. — Nouveau baromètre à syphon. — Absorption des rayons de chaleur par la vapeur d'eau. — Recherches actinométriques. — Livr. 426, juin, p. 563 : Thermoactinomètres. — Action de la lumière sur les plantes. — La pourpre visuelle. — Nouvel observatoire. — Livr. 429, septembre, p. 980 : Magnétisme du nickel et du cobalt. — Chaleur des rayons lumineux. — Influence de la lumière sur les bactéries. — Théorie des résonateurs. — Traité d'électricité statique de E. Mascart. — Le ciel. Notions élémentaires d'astronomie physique, par A. Guillemin. — Livr. 430, octobre, p. 1057 : Les satellites de Mars. — La théorie des couleurs appliquée à l'art et à l'industrie. — Relation des phénomènes solaires avec le magnétisme terrestre. — Diasporomètre. — Livr. 431, novembre, p. 1184 : La gamme tempérée. — Les variations de la transparence des eaux. — La parallaxe solaire, livr. 432, décembre, p. 1304.

Radziszewski. — Sur les corps organiques phosphorescents, livr. 423, p. 326. — Réponse à Chevreul, livr. 425, mai, p. 549.

Rammelsberg. — Le plomb (rapport de l'exposition de Vienne, livr. 429, septembre, p. 898. — L'argent (rapport de l'exposition de Vienne), livr. 431, novembre, p. 1205. — Son rapport de l'exposition de Vienne sur l'or, livr. 432, décembre, p. 1297. — Sur le mercure, livr. 432, décembre, p. 1298.

Ramsay (W.). — Recherches sur la piridine, la picoline et ses dérivés, livr. 432, décembre, p. 1242.

Raoult et **Breton.** — Sur la présence ordinaire du cuivre et du zinc dans le corps de l'homme, livr. 428, août, p. 856.

Raynaud (Maurice). — Sur la lymphe considérée comme agent de la propagation de l'infection vaccinale, livr. 428, août, p. 853.

Regnard. — Sur la présence de l'ammoniaque libre dans l'acier fondu, livr. 423, mars, p. 323.

Reimer et **Ferd. Tiemann.** — Nouvelle méthode de synthèse au moyen de l'acide formique naissant, livr. 422, février, p. 192. — Sur l'action du tétrachlorure de carbone en dissolution alcaline sur le phénol (formation d'acide salicylique et paroxybenzoïque), livr. 422, février, p. 195.

Remsem. — Sur l'oxychlorure de phosphore, livr. 425, mai, p. 510.

Renou. — Sur l'hiver de 1877, livr. 423, mars, p. 316.

Resal. — Réfutation de la théorie de M. Favé sur la chaleur, livr. 426, juin, p. 600.

Reverdin. — La Chrysoline. Nouvelle matière colorante jaune dérivée de la résorcine, livr. 428, août; p. 860. — Comptes rendus des travaux étrangers, livr. 429, septembre, p. 935. — Réponse au sujet du brevet Wilm, Bouchardat et Girard, livr. 430, octobre, p. 1104.

Ribaucourt. — Prix Dalmont (mécanique), livr. 425, mai, p. 559.

Richet. — De la recherche des acides libres du suc gastrique, livr. 428, août, p. 852; livr. 429, septembre, p. 965.

Roberts (W.). — Sur l'influence d'une solution de potasse et d'une température élevée sur l'origine et le développement des mycrophytes, livr. 426, juin, p. 559.

Robin (Albert). — De l'action de l'acide salicylique dans la fièvre typhoïde, livr. 425, mai, p. 519.

Robinet. — Recherche de l'acide salicylique dans les vins et dans l'urine, livr. 427, juillet, p. 732.

Rodier. — Sur les mouvements spontanés et réguliers d'une plante aquatique submergée, livr. 426, juin, p. 599.

Rohart. — Sur de nouveaux emplois du sulfure de carbone contre le phylloxera, livr. 428, août, p. 791.

Rommier (Alph.). — Expériences relatives au traitement des vignes phylloxérées, par l'acide phénique et les phénates alcalins, livr. 421, janvier, p. 85. — Nouvelles expériences à tenter pour combattre le phylloxera des racines, livr. 424, avril, p. 443.

Rosenstiehl. — Recherches sur la pseudopurpurine, livr. 426, juin, p. 607. — De l'emploi des disques rotatifs pour l'étude des sensations colorées, livr. 427, juillet, p. 726.

Roth (J.), de Mulhouse. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1135.

Roudaire. — Dépôt de son rapport sur le projet d'établissement d'une mer intérieure africaine au Sud de l'Algérie et de la Tunisie, livr. 421, janvier. p. 94. — Réponse aux critique de Naudin, livr. 428. août, p. 852. — Réponse à la dernière Note de Angot, livr. 431, novembre, p. 1176.

Rousselier. — Traitement des vignes phylloxerées, livr. 422, février. p. 176.

S

Sabaté. — Résultats obtenus par la décortication des ceps de vigne, livr. 421, janvier, p. 90.

Sainte-Claire Deville (Voir Deville Henri).

Salet. — Sur le mouvement gazeux dans le radiomètre, livr. 421, janvier, p. 86.

Sanson (A.). — Prix Montyon (médecine et chirurgie). Mention honorable, livr. 425, mai, p. 559.

Saporta. — Découverte de plantes fossiles tertiaires dans le voisinage immédiat du pôle nord, livr. 431, novembre, p. 1171.

Saunders (W.). — Notes et diverses formules pour obobtenir les parfums, livr. 430, octobre, p. 1097.

Scheibler (Dr C.). — L'industrie de l'amidon (rapport de l'Exposition de Vienne), livr. 427, juillet, p. 737. — Son rapport de l'exposition de Vienne sur la fabrication du sucre, livr. 432, décembre, p. 1277.

Scheurer, Rott et **Comp.**, de Thann. — Leur exposition a Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1144.

Schlœsing. — Analyse de son rapport au préfet de la Seine sur l'assainissement de la Seine, l'épuration et l'utilisation des eaux d'égout, livr. 424, avril, p. 339.

Schlœsing et **Muntz.** — Sur la nitrification par les ferments organisés, livr. 423, mars, p. 326 et livr. 424, avril, p. 434.

Schlumberger fils et **Comp.**, de Mulhouse. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1145.

Schmidt. — Observation d'une étoile nouvelle dans la constellations du cygne, livr. 421, janvier, p. 92.

Schmidt (A.). — Expériences sur la coagulation de la fibrine, livr. 423, mars, p. 315.

Schmidt (Ernst) et **Rud. Kœppen.** — Contribution à la connaissance de la veratrine, livr. 428, août, p. 805.

Schneider (Théod.). — Rapport sur l'exposition faite à la Société industrielle de Mulhouse (11 mai 1876), des toiles teintes et imprimées et des produits chimiques, rédigé au nom d'une Commission spéciale, livr. 431, novembre, p. 1127 à 1147.

Schultz (A). — Fabrication des sarrongs indiens, genre Batick, livr. 423, mars, p. 327.

Schultz (G.). — Sur la décomposition de l'essence de térébenthine par une forte chaleur, livr. 427, juillet, p. 686.

Schunk et **H. Ræmer.** — Recherches sur les matières du groupe de l'anthraquinone, livr. 430, octobre, p. 1047: Sur l'anthrapurpurine et la flavopurpurine. — Sur l'anthraflacone et une bioxyanthraquinone nouvelle. — Sur quelques dérivés des acides anthraflavique et isoanthraflavique. — Méthode pour déceler de petites quantités d'alizarine dans la purpurine. — Contributions à la connaissance de la purpurine. — Transformation de la purpurine en quinizarine. — Sur l'acide purpuroxanthinocarbonique, matière nouvelle accompagnant la purpurine naturelle. — Sur la munjistine.

Schutzenberger (P.). — Sur un nouveau dérivé de l'indigotine, livr. 429, septembre, p. 965. — Sur un nouveau dérivé des matières albuminoïdes, livr. 423, mars, p. 316.

Schutzemberger et **Bourgeois.** — Recherches sur le carbone de la fonte blanche, livre 421, janvier, p. 109,

Sée (Germain).— Etudes sur l'acide salicylique et les salicylates. — Traitement du rhumatisme aigu et chronique de la goutte et des diverses affections du système nerveux sensitif par les salicylates, livr. 428, août , p. 817 et 860; livr. 430, octobre, p. 1073.

Serès et **Rerat.** — Emploi du colza et de la navette, semés dans les vignes, pour les préserver de la gelée, livr. 432, décembre, p. 1258.

Serge et **Kern.** — Sur un nouveau métal, le davyum, livr. 428, août, p. 858.

Seuberlich. — Sur l'anthragallol, livr. 426, juin, p. 581.

Sidot. — Action réductrice du phosphore sur le sulfate de cuivre, livr. 428, août, p. 847. — Sur un verre de phosphate de chaux, livr. 428, août, p. 850.

Silva (R.-D.). — Action de quelques alcools monoatomiques, sodés sur le camphre bromé, livr. 427, juillet, p. 767.

Société d'impression alsacienne à Mulhouse. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1145.

Stahlschmidt. — Son rapport de l'Exposition de Vienne sur le zinc et le cadmium, livr. 428, août, p. 869 et 877.

Stanski. — Prix Bréant (médecine et chirurgie). Encouragement de 1,000 francs, livr. 425, mai, p. 559.

Steiner (Charles), de Ribeauvillé. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1145.

Stricker. — Sur le rhumatisme articulaire aigu généralisé, traité par l'acide salicylique, livr. 424, avril, p. 435.

Struve (Reinhard). — Sur quelques dérivés du phénanthrène, livr. 426, juin, p. 585.

Stupuy. — Assainissement de la Seine. Épuration et utilisation des eaux d'égoût. — Analyse du rapport de Schlœsing sur l'invitation du préfet de la Seine, livr. 424, avril, p. 339.

Stœckmann. — Du dosage du manganèse et du phosphore dans le fer spéculaire, livr. 432, décembre, p. 1274.

T

Tanret et **Villiers.** — Sur une matière sucrée retirée des feuiles de noyer, livr. 424, avril, p. 443.

Tantin. — Essai des indigos, livr. 431, novembre, p. 1145.

Terreil. — Des métaux qui accompagnent le fer, livr. 424, avril, p. 446. — Production spontanée du protoxyde de fer, livr. 427, juillet, p. 736.

Terrier (Ch.). — Observations météorologiques en ballon, livr. 432, décembre, p. 1270.

Thierry-Mieg et **Comp.**, de Mulhouse. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1145.

Tholozan (J.-D.). — La peste en 1877. Trosième recrudescence à Bagdad. Deux foyers d'origine en Perse, livr. 430, octobre, p. 1090.

Thudicum et **Henry-W. Hake.** — De l'appréciation de l'hydrogène occlus par le cuivre avec référence spéciale aux analyses organiques, livr. 421, janvier, p. 61.

Thudicum et **C.-T. Kingzett.** — De l'hémine, de l'hématine et d'une substance phosphorée contenue dans les globules du sang, livr. 421, janvier, p. 64. — Quelques essais relatifs au procédé de combustion dans le vide de Frankland et Armstrong, livr. 421, janvier, p. 70.

Tieghem (Van), nommé pour remplacer Boussingault dans l'expertise Pasteur-Bastian, livr. 429, septembre, p. 964. — Sur la digestion de l'albumen, livr. 425, mai, p. 546.

Tiemann (Ferd.) et **Benno Mendelsohn.** — Sur quelques composés contenus dans la créosote du goudron de houille, livr. 426, juin, p. 582. — Sur la constitution des composés de la série coniférylique et vanillique, livr. 422, février, p. 196.

Tiemann (Ferd.) et **Hermann Herzfeld.** — Sur quelques dérivés de l'aldehyde paroxybenzoïque, livr. 426, juin, p. 583. — Sur la synthèse de la coumarine au moyen de l'aldehyde salicylique, livr. 426, juin, p. 584.

Tiémann (Ferd.) et **Wilh-Haarman.** — Des éléments de la vanille naturelle, livr. 425, mai, p. 537.

Tissandier (Gaston et Albert). — Observations météorologiques en ballon, livr. 431, novembre, p. 1179.

Trécul. — Sur la formation de l'amidon et de la cellulose dans les végétaux, livr. 430, octobre, p. 1095.

Tresca. — Annonce à l'Académie, de la part de la famille, la mort de M. Le Verrier, livr. 431, novembre, p. 1173. — Proposition au sujet de la correspondance de Le Verrier avec les savants, livr. 432, décembre, p. 1260.

Troost. — Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables, livr. 424, avril, p. 552. — Sur la vapeur du chloral, livr. 428, août, p. 853. — Sur les vapeurs des alcoolates de chloral, livr. 429, septembre, p. 964. — Sur la vapeur d'hydrate de chloral, livr. 429, septembre, p. 973.

Troost et **Hautefeuille.** — De la décomposition des corps par la chaleur, livr. 426, juin, p. 598.

Tyndall (J.). — Sur la fermentation et ses rapports avec les phénomènes morbides, livr. 424, avril, p. 428. — Sur la manière dont se comporte l'urine alcalisée, livr. 426, juin, p. 592.

U

Uppenkamp (Jules). — Son rapport sur les compesés du chrome à l'Exposition de Vienne, livr. 421, janvier, p. 31.

V

Van der Willigen. — De la force portative des aimants en fer à cheval, livr. 421, janvier, p. 88.

Van de Sande Backhuyzen. — Réclamation de priorité de l'explication du phénomène de la goutte noire contre André, livr. 422, février, p. 177.

Van Tieghem. — Le candidat aimable et préféré de la section de botanique porté au premier rang, livr. 422, février, p. 184. — Nomination qui s'en est suivie, livr. 422, février, p. 186. — Installation, livr. 423, mars, p. 313.

Versmann. — De la production artificielle de l'alizarine et de la fabrication de l'anthracène. Etat financier de ces industries, livr. 431, novembre, p. 1158.

Vicaire. — Prix Bordin (physique). Encouragement de 1,000 francs, livr. 425, mai, p. 559.

Videau. — Echantillon de verre cristallisé obtenu dans les verreries de Blanzy, livr. 429, septembre, p. 971.

Ville (Georges). — Ses conférences de Vincennes, livr. 426, juin, p. 656. — Fixation de l'azote de l'air sur les végétaux, livr. 429, septembre, p. 967.

Villiers. — Sur une nouvelle série de sels acides, livr. 425, mai, p. 557.

Vincent. — Nouveau mode de fabrication des sulfures, des carbonates et des sulfo-carbonates alcalins, livr. 425, mai, p. 551. — Décomposition par la chaleur du chlorhydrate de triméthylamine, livr. 427, juillet, p. 726. — Décomposition pyrogénée de divers sels de triméthilamine, livr. 431, novembre, p. 1180.

Vinot. — Sur un halo solaire, livr. 428, août, p. 848.

Violle. — Prix Bordin (physique). Récompense de 2,000 francs, livr. 425, mai, p. 559. — Chaleur spécifique et chaleur de fusion du platine, livr. 430, octobre, p. 1096.

Vry (J.-E.). — Contributions à la connaissance des alcaloïdes du quinquina, livr. 425, mai, p. 498. — Procédé permettant d'extraire la quinidine de la quinoïdine, livr. 432, décembre, p. 1251.

W

Wagner. — Action de différentes solutions sur les métaux, livr. 432, décembre, p. 1275.

Wartha. — De la matière colorante du tournesol, livr. 426, juin, p. 615. — Son précis d'analyse qualitative, livr. 430, octobre, p. 1104.

Weddel. — Sur l'avantage qu'il y aurait à remplacer la quinine par la cinchonidine dans le traitement des fièvres intermittentes, livr. 423, mars, p. 316.

Weil (Frédéric). — Travail analytique et industriel fait sur un pétrole d'Egypte, livr. 423, mars, p. 295.

Weil et **Ferdinand Jean.** — Sur une céruse jaunissant les huiles, livr. 427, juillet, p. 766.

Weiss-Friès, de Mulhouse. — Son exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1146.

Wilm (Ed.). **G. Bouchardat** et **Ch. Girard.** — Brevet et additions pour de nouvelles matières colorantes, livr. 429, septembre, p. 985.

Wilhelm-Frey et **Comp.**, de Mulhouse. — Leur exposition à Mulhouse, livr. 431, novembre, p. 1146.

Winkler (Dr Clément). — Rapport de l'Exposition de Vienne sur le bismuth, livr. 430, octobre, p. 1036. — Son rapport de l'exposition de Vienne sur l'antimoine, livr. 431, novembre, p. 1190. — Sur l'arsenic. livr. 431, novembre, p. 1199.

Witt (Otto). — Sur la chrysoïdine, nouvelle matière colorante, livr. 427 juillet, p. 687. — Sur l'action des amines sur les corps amidoazoïques, *idem*, p. 691. — Relations entre la constitution chimique et le pouvoir colorant des corps organiques, livr. 424, avril, p. 423.

Witz (G.). — Lettre sur quelques erreurs à rectifier à un article sur le noir d'aniline, livr. 432, décembre, p. 1311.

Wurtz. — Réclamation contre la théorie développée par Deville sur les équivalents, livr. 426, juin, p. 600. — Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère, livr. 427, juillet, p. 659 et p. 730. — Sur la loi des volumes de Gay-Lussac et réponse à Henry Deville, livr. 426, juin, p. 663, 734 et 796. — Sur la notation anatomique et réponse à Berthelot, livr. 426, juin, p. 671, 734 et 790. — Sur l'alcoolate de chloral, livr. 428, août, p. 856.

Wurtz et **Jules Lefort.** — Sur la préparation et la composition de l'émétine, livr. 427, juillet, p. 731.

Y

Ybanès (le général). — Déclaration au Congrès international géodésique, livr. 431, novembre, p. 1179.

Yvon. — Sur les azotates de bismuth, livr. 427, juillet, p. 727.

Yvon Villarceau. — Réponse à la critique de Mouchez sur son livre « Nouvelle navigation, » livr. 427, juillet, p. 729 et 734; livr. 428, août, p. 850. — Hommage de son livre à l'Académie, livr. 430, octobre, p. 1092. — Intervention dans la discussion sur le rapport de Favé, sur une mer intérieure livr. 427, juillet, p. 683. — Communications astronomiques de divers savants, livr. 431, novembre, p. 1178.

Z

Zenger. — Sur un nouveau service météorologique héliotypique, livr. 431, novembre, p. 1178.

Zurcher frères, de Cernay. — Leur exposition à Vienne, livr. 431, novembre, p. 1147.

FIN

DES DEUX TABLES DU MONITEUR SCIENTIFIQUE POUR L'ANNÉE 1877

81209 PARIS. — Typographie et Lithographie de Vve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

421e Livraison. **JANVIER** **Année 1877**

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1877, afin de ne pas s'exposer à voir leurs numéros pris par de nouveaux abonnés.

Ceux de nos Abonnés qui désireraient la première année de l'*Annuaire complet* 1875-1876 (voir l'annonce sur la couverture du journal) sont priés d'ajouter au prix de leur renouvellement la somme de 2 fr. 50. Quant à ceux qui se sont déjà procuré cet *Annuaire* et qui ne l'ont pas complété par le *Supplément*, paru en octobre dernier, ils n'ont besoin d'ajouter à leur mandat que 75 centimes pour recevoir ce supplément. Dr Q.

SOMMAIRE

Pages.

Six leçons sur la teinture des laines professées à la Société des arts de Londres; par M. George Jarmain. — Première et deuxième leçons.......... 7

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*).......... 31

Les composés du chrome; par le docteur Jul. Uppenkamp. — La potasse; par le docteur H. Gruneberg.

Comptes-rendus des travaux étrangers; par Noelting.......... 53

Sur la phtaline et la phtalidéine du phénol; par A. Bæyer. — Sur la xanthopurpurine; par H. Plath. — Sur l'acide rosolique; par C. Liebermann et F. Schwarzer. — *Signes du temps;* par H. Kolbe, ou l'état actuel de la chimie en Allemagne et en France.

Communications du laboratoire pathologique du docteur Thudicum.. 51

De l'appréciation de l'hydrogène occlus par le cuivre; par J.-L. Thudicum et H.-W. Hake. — De l'hémine, de l'hématine et d'une substance phosphorée contenue dans les globules du sang; par MM. J.-L. Thudicum et C.-T. Kingzett. — Quelques essais relatifs au procédé de combustion dans le vide de Fromklend et Armstrong; par MM. Thudicum et C.-T. Kingzett.

Thallène. Son origine et l'histoire de sa découverte; par Henry Morton.......... 74

Recherche de l'acide rosolique en présence de la fuchsine; par MM. P. Guyot et R. Bidaux.......... 75

Nouvelles recherches sur l'action de la fuchsine non arsenicale, introduite dans les vins; par MM. V. Feltz et E. Ritter.......... 77

Pages.

Note sur un procédé de recherche de la fuchsine dans les vins; par M. Fordos.......... 77

Dosage des matières sucrées au moyen des liqueurs titrées; par Eugène Perrot.......... 79

Noir d'aniline. Procédé de MM. Kœchlin frères, pour éviter le verdissage de cette couleur.......... 81

Autre article sur le même sujet; par M. Camille Kœchlin.......... 82

Académie des sciences.......... 83

Séance du 20 novembre. — Sur les propriétés physiques et chimiques du ruthénium; par MM. Henri-Sainte-Claire Deville et H. Debray. — Nouvelles recherches sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension; par M. Berthelot. — Quantité de pluie tombée à Rome; par le P. Secchi. — Sur les modifications de l'acide élæomargarique produites par la lumière et la chaleur; par M. S. Cloez. — Traitement des vignes phylloxérées, par l'acide phénique; par M. Alph. Rommier. — De l'emploi des insecticides pour combattre le phylloxera; par M. Delachanal. — M. Aubergier. — Emploi des pyrites dans le traitement des vignes atteintes de l'oïdium; par M. J. François. — Sur le mouvement gazeux dans le radiomètre; par M. G. Salet. — Sur un procédé de titrage des sulfates alcalins; par M. Ferdinand-Jean. — Sur la matière sucrée contenue dans les pétales des fleurs; par M. Joseph Boussingault, etc., etc.......... 83

Séance du 27 novembre. — Sur la composition du coton-poudre; par M. F.-A. Abel. — De la force portative des aimants à fer à cheval; par M. Van der Willigen. — Traitement des vignes phylloxérées; par M. Boiteau. — Sur un silicate cristallisé de baryte; par M. F. Pisani, etc., etc.......... 88

Séance du 4 décembre. — Sur l'emploi de l'iodure de potassium dans la colique et la paralysie saturnines; par M. Jacobs. — Résultats obtenus par la décortication des ceps de vigne; par M. S. Sabaté. — Procédés de M. Marion contre le phylloxera. — M. Abel présente un Mémoire imprimé en 1865 sur les composés de cuivre et de phosphore. — Règle en platine iridié de l'Association géologique internationale; par M. G. Matthey. — Observation d'une étoile nouvelle dans la constellation du Cygne. — Lettre de M. J. Schmidt à M. Le Verrier, etc., etc.......... 90

Séance du 11 décembre. — Mort de M. de Baer, associé étranger de l'Académie. — Sur la composition du verre et du cristal chez les anciens; par M. E. Péligot. — M. Fremy et ses collaborateurs. — La mer Roudaire. — La conservation de la vigne chez les anciens; par M. Paulet. — M. Poussier fait ouvrir un paquet cacheté relatif au traitement du phylloxera par les chromates alcalins. — Candidature de M. Van Tieghem. — Sur la théorie du radiomètre; par M. W. Crookes. — Dégagement d'ammoniaque observé lors de la rupture de certaines barres d'acier; par M. Barré, et observation de M. Daubrée, etc., etc.......... 93

La conception et le mode de représentation des noyaux benzoliques dans les formules rationnelles; par M. Mehay.......... 96

Sur de nouveaux sels de bismuth et leur emploi à la recherche de la potasse; par M. A. Carnot.......... 98

Sur un nouveau procédé de recherche qualitative et de dosage de la potasse; par A. Carnot.......... 100

Dosage des alcaloïdes, des écorces des chinchonas et particulièrement du *C. Ledgeriana*; par J.-C. Bernelot Moens.......... 101

Comptes-rendus des progrès chimiques; par Alf. Naquet.......... 104

Sur le camphre monobromé et dibromé; par J. Montgolfier. — La matière colorante du sang, par A. Béchamp. — Sur certaines matières colorantes pourpres dérivées du cyanogène, par Gaston Bong. — Recherches sur le carbone de la fonte blanche, par MM. Schutzenberger et A. Bourgeois.

Publications nouvelles.......... 111

SIX LEÇONS SUR LA TEINTURE DES LAINES

PROFESSÉES A LA SOCIÉTÉ DES ARTS DE LONDRES

Par M. George Jarmain.

LEÇON Ire

Le Conseil de la Société des arts m'a chargé de faire cette série de leçons sur la *teinture des laines*, pour indiquer aux étudiants qui se préparent à soutenir un examen sur ce sujet comment ils doivent régler le cours de leurs études.

Pendant ces vingt dernières années, c'est-à-dire depuis l'époque où M. Perkin fit breveter, en 1856, son procédé pour produire le mauve d'aniline, l'art de teindre la laine a subi de grands changements dans les moyens d'accomplir la plupart de ses opérations. L'introduction d'un nombre considérable de nouvelles couleurs, découvertes par les chimistes, a nécessité ces modifications.

De nos jours, le teinturier a, par conséquent, conscience qu'il est redevable au chimiste d'un grand nombre de ses plus belles couleurs et qu'il en a même reçu des leçons pour les appliquer, car Schutzenberger et Lalande lui ont appris que la teinture à l'indigo d'une étoffe peut s'opérer autrement que par la cuve au pastel.

Quand on voit combien le teinturier a été puissamment aidé par le chimiste, il est difficile de comprendre comment ce praticien ne fait pas des efforts plus répétés pour acquérir les principes de la science qui lui fournissent, évidemment, mieux que tout autre genre de connaissances, les moyens d'exceller dans son art.

Souvent, lorsque je considère cette habileté de nos teinturiers, acquise par une longue pratique et par une observation soutenue, qui leur permet d'arriver à de si bons résultats, je me sens plus fermement convaincu que cette pratique et cette observation, se combinant avec une véritable instruction scientifique, en feraient des opérateurs sans rivaux. Ils devraient donc se bien pénétrer de l'idée que l'observation et la pratique, poussées même au plus haut degré, ne suffisent pas, et qu'il leur faut absolument se mettre à même de bien comprendre la nature des opérations qu'ils exécutent, s'ils ne veulent pas être, à la longue, tout à fait dépassés par ceux qui combinent la théorie et le savoir avec la pratique.

D'un autre côté, le chimiste n'est pas toujours compétent pour expliquer d'une manière satisfaisante certains procédés suivis dans la teinturerie, qui lui paraissent même peu propres à fournir le résultat poursuivi par le teinturier et qui cependant le réalisent.

Dans ces conditions, il est extrêmement désirable que le chimiste et le teinturier travaillent de concert; ce sera pour eux le moyen de bénéficier réciproquement de leurs connaissances respectives.

Eau. — Cet indispensable élément de l'art du teinturier réclame le premier notre attention. On peut dire que le succès des opérations pratiquées sur la laine dans les divers procédés du dégraissage, du lavage, du blanchiment et de la teinture, repose principalement sur le caractère de l'eau employée. Il est donc de première importance de s'assurer de la qualité de l'eau et de sa convenance pour les opérations à exécuter, avant d'établir un nouveau travail ou d'en rectifier d'autres déjà en train (1).

Ayant eu à examiner dans ma carrière un grand nombre d'eaux de qualités très-variées, au point de vue de leur convenance à la fabrication des laines, je suis arrivé aux résultats suivants que j'appellerai les limites d'impureté de l'eau qu'on peut employer pour le dégraissage et la teinture de la laine. L'eau doit remplir les conditions suivantes :

1° Essayée au savon de Clarke, elle ne doit pas donner plus de 7 degrés de dureté, sur

(1) Voir les Mémoires de M. A. Schultz, *Moniteur scientifique*, juillet 1874, p. 655, et octobre 1875, p. 912.

lesquels elle ne perdrait que 2 degrés en bouillant pendant une heure, en lui restituant l'eau évaporée.

2° Elle ne doit pas déposer un sédiment brun d'oxyde de fer quand elle est exposée à l'air libre pendant quelques heures, ni montrer une coloration bleue lorsqu'on y verse, dans une portion prise à la masse, quelques gouttes de prussiate rouge de potasse.

3 Si l'on ajoute à l'eau contenue dans une bouteille en verre blanc quelques gouttes d'une solution de campêche, elle doit prendre une couleur de *Sherry* (vin de Xères), comparable à celle qu'on obtiendrait avec de l'eau distillée, traitée de la même manière.

4° L'eau sera claire et, lorsqu'on la chauffera jusqu'à l'ébullition, elle ne devra pas fournir à la surface de l'écume d'oxyde de fer.

5° Des échantillons de laine ou de tissus de laine, mordancés et teints avec les couleurs voulues, devront pouvoir soutenir la comparaison avec de semblables échantillons mordancés et teints avec de l'eau distillée, ou toute autre eau reconnue comme étant de bonne qualité.

Une eau qui remplit les conditions ci-dessus convient pour le dégraissage et la teinture des laines. Tout écart considérable de ces conditions donnera lieu à de mauvais résultats, à moins que l'eau ne soit soumise à quelque traitement ou purification.

Voici maintenant comment se fait l'examen de l'eau :

I. *Essai au savon de Clarke.* — Ce mode d'essai fournit de si amples et si importants renseignements, au laveur et au teinturier de laine, ainsi qu'à tous ceux qui font usage de la vapeur, que je me risque à en répéter les détails afin que tout opérateur intelligent puisse l'appliquer à l'examen des eaux qui l'intéressent.

Voici les appareils et les matières à employer :

Une burette divisée en 50 centimètres cubes, en cinquièmes ou en dixièmes de centimètre cube, et munie d'un bouchon.

Un support à pied et à mâchoires.

Une mesure de 100 centimètres cubes.

Une bouteille avec bouchon d'une capacité d'environ 16 onces.

Une pinte de savon d'épreuve.

Un flacon moyen, muni d'un bouchon perforé, à travers lequel passe un tube en verre d'une ouverture de 6 millimètres, et d'une longueur d'environ $1^{m}.20$.

Un support à cornue, avec brûleur Bunsen ou lampe à alcool.

Un entonnoir de 75 millimètres et du papier à filtrer.

Il est plus commode d'acheter le savon d'essai chez un marchand de produits chimiques, car il est assez ennuyeux de le fabriquer. Cependant on trouvera dans nos pricipaux ouvrages de chimie les moyens de le préparer. Le savon d'essai consiste en une solution de savon dans l'alcool méthylique étendu, assez forte pour indiquer, lorsqu'on la secoue avec une quantité déterminée d'eau, la proportion des matières durcissantes ou destructrices du savon qui se trouvent dans l'eau soumise à l'épreuve. L'opération s'exécute de la manière suivante :

On mesure 100 centimètres cubes de l'eau à essayer, et on la verse dans la bouteille préalablement bien nettoyée et bouchée à vide.

On fixe la burette sur son snpport et on y verse le savon d'essai jusqu'à la marque supérieure.

On fait couler le savon d'essai le long du bouchon en verre de la burette, par petites portions chaque fois, dans la bouteille contenant l'eau, et on secoue vigoureusement celle-ci à chaque addition. On continue cette opération jusqu'à ce qu'il se forme une forte mousse à la surface de l'eau, qui en reste couverte pendant cinq minutes.

Arrivé à ce point, on lira sur la burette le nombre de centimètres cubes de savon qui a

été versé, et on trouvera le degré de dureté de l'eau en consultant le tableau ci-joint dressé par le docteur Clarke :

TABLEAU MONTRANT LE DEGRÉ DE DURETÉ

Degré de dureté.	Mesures du savon d'essai.	Différences entre les deux degrés voisins de dureté.
0	1.4	
1	3.2	1.8
2	5.4	2.2
3	7.6	2.2
4	9.6	2.0
5	11.6	2.0
6	13.6	2.0
7	15.6	2.0
8	17.5	1.9
9	19.4	1.9
10	21.3	1.9
11	23.1	1.8
12	24.9	1.8
13	26.7	1.8
14	28.5	1.8
15	30.3	1.7
16	32	

La première colonne donne le degré de dureté, la seconde le nombre de mesures de savon d'essai, et la troisième indique un nombre fort utile pour déterminer la partie fractionnaire du degré voisin; c'est le dénominateur d'une fraction dont l'excès sur le nombre de la deuxième colonne, qui représente le degré entier le plus rapproché, forme le numérateur.

Il arrive souvent que 32 mesures de savon d'essai ne suffisent pas pour produire de la mousse; on prend alors 50 centimètres cubes de l'eau à examiner, à laquelle on ajoute 50 centimètres cubes d'eau distillée, et l'on détermine la dureté du mélange. En doublant le résultat on obtient la dureté vraie de l'eau.

La dureté de l'eau, déterminée comme nous venons de le dire, représente la dureté absolue ou totale occasionnée par les ingrédients destructeurs du savon qui sont contenus dans l'eau, et qui peuvent consister en bicarbonate de chaux, bicarbonate de magnésie, bicarbonate de fer; sulfate de chaux, sulfate de magnésie, sulfate de fer; chlorure de calcium, chlorure de magnésie; acides libres et sels acides.

Lorsque les degrés de dureté sont déterminés par rapport au carbonate de chaux ou craie, chaque degré représente un grain (65 milligrammes) de chaux par gallon (4 litres 54). Si des matières durcissantes autres que le carbonate de chaux sont la cause de la dureté de l'eau, elles s'y trouvent alors dans des proportions relatives à peu près comme il suit, lorsque toute la dureté est due respectivement à ces corps.

	Équivalents.
Carbonate de chaux	100 parties.
— magnésie	84 —
— fer	116 —
Sulfate de chaux (sec)	136 —
— magnésie (sec)	120 —
— fer	152 —
Chlorure de chaux	111 —
— magnésie	95 —

C'est-à-dire que 100 livres de chaux, dissoutes dans un certain volume d'eau, rendront cette eau aussi dure que si on y avait fait dissoudre 84 livres de carbonate de magnésie, 116 livres de carbonate de fer et ainsi de suite.

Lorsqu'on fait bouillir de l'eau qui contient des bicarbonates, ceux-ci sont décomposés, ils

perdent leur acide carbonique et sont convertis en carbonates insolubles qui se précipitent ou forment une incrustation sur le vase qui a servi pour l'ébullition.

Il est souvent d'une grande importance pour le teinturier et pour celui qui emploie la vapeur de connaître jusqu'à quel point la dureté de l'eau est due à la présence de ces bicarbonates.

Opérez de la manière suivante : — Versez 100 centimètres de l'eau à examiner dans un flacon propre, muni d'un bouchon et d'un long tube droit. Faites bouillir doucement pendant une heure, en ayant soin que peu ou pas de vapeur ne s'échappe par le sommet du tube, filtrez le tout dans la burette divisée en centimètres cubes, et, s'il le faut, ajoutez de l'eau distillée pour que la surface du liquide atteigne la division 100; puis déterminez la dureté de l'eau avec le savon d'essai en suivant les prescriptions données ci-dessus. La dureté ainsi obtenue est due à la présence de substances autres que les bicarbonates et est appelée dureté *permanente* de l'eau; la perte de dureté résulte de l'ébullition qui a enlevé les bicarbonates, et cette dureté ainsi perdue est désignée sous le nom de dureté *temporaire.*

L'exemple suivant montrera comment on peut calculer les résultats d'un examen d'eau par le savon d'essai.

Un échantillon d'eau demande 29, 6 centimètres cubes de savon d'essai pour fournir une mousse persistante, et après ébullition d'une heure et filtrage elle n'en exige que 7 centimètres cubes.

Par conséquent :

Dureté totale	=	28.5	=	14 degrés.
	=	1.1	=	$\frac{11}{18} = 14\ \frac{11}{18}$
Dureté permanente	=	5.4	=	2
	=	1.6	=	$\frac{16}{22} = 2\ \frac{8}{11}$
Dureté temporaire. Différence ou perte.	=		=	12 degrés environ.

II. *Examen relatif aux composés de fer.* — Ces composés forment une impureté très-préjudiciable, car un grand nombre de couleurs ne peuvent s'appliquer d'une manière satisfaisante, si l'eau contient du fer, même en petite quantité. Le fer se trouve ordinairement sous la forme de bicarbonate ou sulfate de protoxyde (bicarbonate ou sulfate ferreux), le premier composé étant le plus fréquent. Quand le fer existe en quantité appréciable, il trahit sa présence par l'eau qui se trouble quand elle est exposée à l'air dans un vase ouvert, et qui redevient plus ou moins claire, quelques heures après, lorsqu'il s'est déposé au fond un sédiment d'un brun rougeâtre. Ce dépôt consiste en fer converti en peroxyde hydraté insoluble (hydrate ferrique) par l'action oxydante de l'air.

On peut aussi découvrir le fer en ajoutant à l'eau quelques gouttes de prussiate rouge de potasse qui lui donnent une coloration bleue. Quand le fer existe en petite quantité, on le trouve en faisant bouillir une partie de l'eau dans un flacon ou dans une capsule jusqu'à ce que son volume soit réduit au dixième; le fer à l'état de peroxyde apparaît alors sous forme d'un sédiment brun qu'on peut dissoudre dans une petite quantité d'acide hydrochlorique et qu'on essaie comme ci-dessus.

III. *Examen avec une décoction de campêche.* — La décoction de campêche est un réacti excessivement délicat, car elle montre par les diverses teintes qu'elle prend les impuretés contenues dans l'eau. Pour obtenir cette décoction, on fait bouillir pendant cinq minutes 1 once (28^{gr}.33) de copeaux de campêche dans 4 onces (113^{gr}.35) d'eau distillée, on laisse reposer jusqu'à complet refroidissement et puis l'on filtre.

On verse l'eau à examiner dans une mesure de 100 centimètres cubes, ou dans une longue bouteille en verre blanc, on y ajoute ensuite quelques gouttes de l'infusion et l'on observe la coloration sans agiter l'eau.

On remarquera les réactions suivantes :

Eau distillée	Couleur d'ambre foncé ou de sherry.
Eau ne contenant que :	
Sulfate ou chlorure de chaux	Ambre rouge devenant brun rouge.
Sulfate ou chlorure de magnésie	Ambre devenant plus foncé.
Bicarbonate de chaux	Claret (vin de Bordeaux), prenant une teinte plus bleue.
Bicarbonate de magnésie	Claret rouge devenant plus bleu.
Bicarbonate ou sulfate ferreux	Noir olive passant au noir bleu.
Carbonates alcalins, carbonate de potasse ou de soude	Cerise foncé.
Acides libres	Ambre clair.

L'intensité de la coloration est dans chaque cas proportionnelle à la quantité d'impureté spéciale que contient la solution. Quand il existe plusieurs impuretés mélangées, la coloration s'en ressent et prend un caractère mixte, mais on reconnaît facilement, même ne serait-il pas considérable, tout écart du type — l'eau distillée.

IV. *Matière organique.* — La présence de la matière organique, dans une proportion qui serait nuisible à l'industrie des laines, se trahit généralement par la coloration brune qu'elle donne à l'eau, ou par la production d'une écume brunâtre lorsqu'on chauffe cette eau jusqu'à l'ébullition. On peut, cependant, confondre cette substance brune avec de l'oxyde de fer qui lui ressemble beaucoup par la couleur. Il suffira, pour en décider, d'enlever une partie de cette matière, de la faire sécher et brûler; si c'est un produit organique, il brûlera presque complétement; si c'est de l'oxyde de fer, il restera une poudre rouge.

V *Essai par la teinture.* — Pour savoir si une eau peut être convenablement employée pour obtenir certaines couleurs, il est rationnel de teindre avec elle, sur une petite échelle, des échantillons de laine; en même temps, on teindra, pour comparaison, des échantillons en se servant d'eau distillée ou de toute autre eau reconnue bonne pour la teinture, et l'on aura bien soin de prendre dans chaque cas le même poids de matières et de couleurs semblables, avec une même température et une égale durée de temps. Enfin, on observera avec la plus grande attention si les articles teints subissent quelque changement sensible de couleur lorsqu'on les a finalement rincés ou lavés à fond dans la même eau.

Le teinturier avisera lui-même au choix des couleurs particulières qu'il veut essayer.

Toutes ces petites opérations se pratiquent pour le mieux dans une bassine en fer émaillée que l'on fait chauffer sur un fort bec de gaz.

Après avoir examiné l'eau par les cinq opérations que nous venons de décrire, on connaîtra parfaitement ses qualités pour remplir les conditions qu'on en exige, et l'on aura révélé toutes les substances nuisibles qui peuvent s'y trouver.

Influence des impuretés contenues dans l'eau sur les opérations du dégraissage, du lavage et de la teinture.

I. — Impuretés calcaires et magnésiques.

Leur influence sur le dégraissage avec le savon. — Ces impuretés, sous quelque forme qu'elles se trouvent dans l'eau, décomposent et détruisent comme un détergent leur équivalent de savon, en convertissant celui-ci en savon de chaux ou de magnésie qui est insoluble et graisseux; non-seulement il n'est pas détersif, mais il ajoute encore à la difficulté que l'on a d'obtenir ensuite un lavage complet. Chaque livre de craie ou carbonate de chaux dissoute dans l'eau détruit 10 livres de savon. Le savon insoluble, ainsi formé, ne peut être enlevé par le lavage de la laine ou du tissu; il y reste fortement attaché et est souvent très-pernicieux dans le bain de teinture, parce qu'il produit des irrégularités dans la réception du mordant et de la couleur. J'ai donc mentionné sept degrés de dureté comme étant la limite extrême que doit posséder l'eau pour qu'elle puisse être convenablement employée pour le dégraissage dans lequel on se sert de savon.

De plus, pendant le lavage de la laine ou du tissu par le savon, le mal est aggravé par l'eau

fraîche qui agit sur l'excès de savon qui a été employé dans le dégraissage; cet excès se convertit en savon insoluble qui vient s'ajouter à celui qui s'était déjà formé.

Leur influence sur le dégraissage avec les carbonates alcalins et l'urine. — Les sels calcaires et magnésiques, lorsqu'on les chauffe avec des carbonates alcalins, précipitent leurs carbonates à l'état de poudre dont on peut facilement se débarrasser par le lavage. Mais comme la laine contient, en général, une certaine quantité de matière grasse naturelle qui forme une émulsion savonneuse avec le carbonate alcalin, la présence des composés calciques et magnésiques contrecarre l'action détergente des alcalis. Toutefois, ces effets ne sont pas aussi mauvais que dans le cas où le dégraissage a été fait au savon.

Leur influence sur le mordançage et la teinture. — Les sels calciques et magnésiques, à l'état de sulfates ou de chlorures, paraissent n'avoir aucune influence sur la réception du mordant ou de la teinture; les eaux qui les contiennent agissent, en ce qui concerne au moins la teinture des laines, comme des eaux pures.

Lorsque les sels sont à l'état de carbonates, tenus en solution par l'acide carbonique (bicarbonates), ils occasionnent souvent beaucoup d'embarras.

1° Ils diminuent l'effet du mordant et nécessitent beaucoup de soin pour neutraliser cette tendance mauvaise par l'emploi d'un acide de tartre;

2° Ils produisent le plus souvent une nuance de couleur différente dans le bain de teinture, et exigent beaucoup d'habileté et d'expérience pour obtenir des résultats uniformes.

En somme, le teinturier a beaucoup à se plaindre de ces carbonates terreux, car ils bleuissent ses écarlates de cochenille et ses pourpres; ils bleuissent les rouges de ses bois rouges; ils renforcent ses couleurs de campêche, du fustic et des écorces, mais aux dépens de leur éclat, et cette vigueur même n'est pas permanente; ils détruisent son tartre, qui se dépense à convertir les carbonates terreux en tartrates; leur action a généralement pour effet de diminuer l'énergie du mordant.

II. — Impuretés sous la forme de sels de fer (eaux ferrugineuses).

Leur influence sur le dégraissage. — Avec du savon, ces sels agissent comme les sels calciques et magnésiques; ils produisent un savon de fer qui adhère à la laine et cause même beaucoup plus de préjudice que les savons de chaux et de magnésie, car il affecte sérieuse ment les couleurs que l'on applique ensuite sur la fibre. Avec les carbonates alcalins (cendre sodique, urine), l'oxyde ou hydrate de fer est précipité, adhère plus ou moins à la laine ou au tissu, et constitue une source constante d'anxiété et d'ennuis pour le teinturier.

Leur influence sur la teinture. — Comme les sels de fer ont toujours pour effet d'attrister le ton des couleurs, on espérerait en vain obtenir des nuances brillantes quand on emploie de l'eau ferrugineuse. Outre les teintes foncées, tristes et noires, l'usage de cette eau produit des couleurs peu satisfaisantes. J'ai souvent remarqué des nuages et des taches de rouille sur les pièces qui avaient été teintes avec cette eau.

III. — Impuretés sous la forme de carbonates alcalins.

Leur influence sur le dégraissage. — Quand l'eau n'est pas aussi chargée de carbonates terreux, la présence des carbonates alcalins est plutôt avantageuse que préjudiciable dans le dégraissage fait soit avec le savon, soit avec les carbonates alcalins.

Leur influence sur la teinture. — Je ne connais rien de plus désastreux pour le teinturier qu'une eau dans une condition alcaline. Dans le mordançage, ces carbonates précipitent les bases de fer, d'étain, les sels de cuivre et d'alun, et réduisent le bichromate de potasse à l'état de chromate jaune qui est un mordant bien moins efficace. Ils agissent sur les mordants de même que les carbonates terreux, mais leur action est plus énergique et plus tranchée. Leur

mauvaise influence ne peut être évitée que par l'usage d'un acide servant à neutraliser l'alcalinité de l'eau.

Je le répète, je ne connais pas d'eau qui donne au teinturier autant de tracas que cette eau alcaline, et, malheureusement, elle est trop commune dans les districts à laine du Yorkshire, où le teinturier tire son eau, qui paraît être chargée de carbonate de soude, de puits creusés dans les couches inférieures du terrain houiller.

IV. — Impuretés organiques.

Les eaux suffisamment chargées de matières organiques pour leur donner une couleur ne conviennent pas au blanchiment de la laine, car elles ont une tendance à la salir; mais je n'ai jamais rencontré de cas où ces eaux se soient montrées préjudiciables pour le dégraissage ou pour la teinture, excepté lorsque la matière organique fait partie d'eaux de teinture provenant d'autres usines. Les eaux tourbeuses même ne paraissent pas avoir une influence fâcheuse sur la teinture de la laine ou des lainages; dans tous les cas, je n'en ai jamais entendu faire l'observation.

V. — Impuretés sous la forme d'acides libres ou de sels acides.

Je connais deux classes de ces eaux. — (*a*) Eaux contenant des acides de la tourbe. — (*b*) Eaux de surface s'échappant de schistes pyriteux qui les chargent par oxydation de sulfate de fer. A l'exposition, l'acide aqueux dépose beaucoup de fer avec séparation d'acide sulfurique. Mais ces eaux sont excessivement pernicieuses pour les bouilleurs à vapeur; les acides s'y concentrent par évaporation et attaquent les plaques de tôle.

Une chaudière neuve pour laquelle on s'était servi d'une eau de la première classe eut ses plaques de 12 millimètres perforées après un usage de trois mois, et les tubes d'un bouilleur multitubulaire durent être changés après quelques mois pour avoir été alimentés par une eau de la seconde classe. Ces deux sortes d'eaux furent complétement corrigées par l'addition d'une petite quantité de chaux; aucune d'elles ne conservait trace de ce corps.

Ces eaux sont impropres au traitement de la laine. Celles du second genre décomposent le savon et en dégagent les matières grasses, qui viennent s'attacher à la laine absolument de même que les savons de chaux et de magnésie que j'ai décrits ci-dessus.

Purification et correction des eaux à employer dans le traitement de la laine.

Le traitement de l'eau qu'exigent en si grande quantité le dégraissage et la teinture de la laine et des lainages est toujours incommode, coûteux et peu satisfaisant, même lorsqu'il est fait dans les meilleures conditions. Il est donc avantageux d'éviter ce traitement, quand c'est possible, en puisant de l'eau à une autre source ou même en s'établissant sur de nouveaux lieux qui peuvent fournir de l'eau convenable.

Toutefois, dans le cas où ces moyens ne sont pas praticables, on peut employer les procédés suivants, afin de mitiger les mauvais effets d'une eau impropre aux opérations :

I. — Exposition a l'air, repos et filtration.

Lorsque les impuretés consistent en matières tenues en suspension ou en carbonate de fer, il suffira généralement d'exposer l'eau à l'air dans un réservoir peu profond et de la filtrer ensuite à travers un lit de sable. Le fer s'oxydera, deviendra insoluble et pourra alors être enlevé par le filtrage. J'ai vu cette opération s'effectuer parfaitement en faisant passer l'eau à travers un lit d'effiloches qui agit comme un véritable filtre.

II. — Traitement avec la chaux et repos subséquent (procédé de Clarke pour adoucir l'eau).

Ce traitement n'est applicable qu'à l'eau qui contient de la craie, du carbonate de manganèse ou des sels de fer en solution. La chaux se combine, avec l'acide carbonique des car-

bonates de chaux et de magnésie en solution, qui sont ainsi rendus insolubles et se précipitent avec la chaux ajoutée. Ce mode de traitement est très-complet en théorie, mais il soulève des difficultés pratiques qui le rendent d'une exécution peu commode lorsqu'on opère sur de grandes masses d'eau. Si l'on ajoute trop ou pas assez de chaux, l'eau devient souvent pire, et il n'est pas facile de déterminer exactement le point où l'eau a reçu suffisamment de chaux. Si l'on peut traiter de l'eau pour la consommation d'une journée, on calculera la proportion de chaux à employer en opérant séparément sur de petites quantités d'eau avec des poids de chaux connus, mais variés, et en déterminant avec le savon d'essai, après le repos du liquide pendant toute la nuit, la proportion qu'il a fallu pour adoucir l'eau. Pour traiter la proportion d'eau pour un jour, on prendra une quantité de chaux d'un poids fixé, et, après l'avoir mélangée avec de l'eau, on la versera dans le réservoir, puis on agitera le tout. Cette opération doit être faite à la tombée du jour. Les carbonates se seront déposés avant le matin. L'eau ainsi traitée est très-limpide et très-claire, et si l'opération a réussi, on verra qu'elle ne convient pas trop mal à la préparation de la laine.

III. — Traitement avec un sel ferrique et puis avec du carbonate de soude.

Cette méthode est excellente pour débarrasser l'eau des impuretés organiques solubles et de l'argile fine qui s'y trouve en suspension. Elle a été appliquée, avec un grand succès, par le docteur Gunning, aux eaux troubles de la Meuse. Pour traiter 3,000 gallons (13,020 litres), on fait dissoudre 1 livre de perchlorure de fer sec dans l'eau, et l'on mêle soigneusement cette solution avec la masse. Puis on ajoute 1 livre de carbonate de soude impur de 52 pour 100, et l'on agite le tout de nouveau. Le peroxyde hydrate de fer se précipite en entraînant avec lui les impuretés organiques, et le sel commun est la seule substance qui reste en solution.

IV. — Traitement des eaux d'une dureté permanente (méthode de Wanklyn).

Ainsi que je l'ai déjà expliqué, les eaux qui contiennent des sulfates de chaux et de magnésie sont celles qui offrent le plus de difficultés pour les débarrasser de leurs matières étrangères. M. Wanklyn a proposé récemment d'adoucir les eaux de cette classe en les additionnant d'abord de bicarbonate de soude et puis de chaux. Le bicarbonate de soude commence par convertir le sulfate de chaux en bicarbonate de chaux, et la chaux qu'on ajoute ensuite précipite le bicarbonate ainsi formé. Le sulfate de soude reste en solution dans l'eau.

Je n'ai pas eu occasion de voir faire l'essai de ce procédé sur une grande échelle, mais je le considère comme devant accomplir très-bien le but qu'on se propose; seulement son prix de revient me paraît être un obstacle à son adoption dans l'industrie.

V. — Traitement des eaux dures par le savon.

Si l'on ne peut s'empêcher d'employer une eau dure pour le dégraissage avec le savon, il convient de séparer la matière durcissante en mêlant à cette eau une quantité suffisante d'une solution chaude de savon et de faire passer le tout, avant de l'employer, à travers une couche filtrante. Les savons insolubles se sépareront ainsi sans s'attacher à la laine ou au tissu, et on pourra les recueillir et les traiter avec l'acide hydrochlorique pour les décomposer et en séparer les matières grasses. Celles-ci seront recueillies et on les convertira en savon en les faisant bouillir fortement avec de l'acide caustique ou même du carbonate de soude. Le savon ainsi obtenu servira de nouveau pour une autre opération du même genre. L'eau traitée de cette façon convient parfaitement pour le dégraissage de la laine et des lainages.

VI. — Traitement et correction des eaux dans le bain de teinture.

On pourra faire monter à la surface, et enlever ensuite par l'écumage la matière organique, l'oxyde de fer et souvent une partie considérable de la matière durcissante, en faisant

dissoudre dans l'eau de l'alun, dans la proportion d'environ 4 onces (113gr.32) par 1,000 gallons (4,543 litres), et chauffant le tout jusqu'à un degré voisin du point d'ébullition.

Si l'on prépare des eaux qui contiennent des carbonates alcalins ou terreux, ou des bicarbonates pour un bain destiné au mordançage ou à la teinture, il faut les traiter avec une quantité d'acide sulfurique qui soit suffisante pour expulser tout l'acide carbonique et neutraliser tout l'alcali qui aurait échappé au lavage après l'opération du dégraissage.

L'emploi du son est souvent avantageux pour débarrasser de ses impuretés l'eau qui compose le bain.

ÉPURATION DES EAUX VANNES DES FABRIQUES DE LAINE

En terminant mes observations sur le sujet de l'eau, je demande à porter votre attention sur le fait que les eaux vannes d'une manufacture de laine contiennent dans leur sein les éléments de leur propre purification. Aujourd'hui l'usage est de faire retour aux cours d'eau de ces eaux vannes telles quelles, et l'on perd ainsi, quelquefois, soit des bains de mordançage, soit des bains de teinture dispendieux, du savon ou des liquides alcalins. Ces matières se mélangent toutes dans le réceptacle commun, la rivière, réagissent les unes sur les autres, se précipitent et produisent ces dépôts noirâtres qui donnent aux cours d'eau de nos districts où l'on travaille la laine un aspect repoussant. J'ai mélangé entre elles des solutions de toutes les substances que l'on emploie dans nos industries lainières, et j'ai trouvé qu'elles se précipitent en réagissant mutuellement les unes sur les autres, et laissent l'eau qui surnage dans une condition passable de clarté. Le remède consisterait donc, il me semble, lorsque la pureté de l'eau serait altérée par une manufacture de laines, de faire couler tous les liquides dans un réservoir commun, et de faire passer, s'il est nécessaire, après repos, l'eau à travers une couche filtrante avant de la déverser dans la rivière. On trouverait, je crois, sans beaucoup attendre, l'utilisation du dépôt boueux et noirâtre.

DÉGRAISSAGE

Je vais maintenant porter votre attention sur le nettoyage de la laine et des lainages que l'on prépare pour les traiter ensuite dans la teinturerie.

Les laines brutes renferment toujours une quantité considérable d'impuretés organiques et terreuses. La plus abondante de ces matières est le suint, corps organique particulier qui contient de la potasse. M. Chevreul a examiné la laine brute de mérinos, et a trouvé que, après avoir été séchée à + 100 degrés, elle renferme :

Matières terreuses	26.06
Suint de laine, soluble dans l'eau froide	32.74
Graisses particulières	8.67
Matières terreuses fixées par les graisses	1.40
Laine proprement dite	31.23
	100.00

Je ne sache pas qu'on ait fait, en Angleterre, aucune tentative pour utiliser le suint de la laine ; mais, en France, on en extrait une potasse beaucoup plus pure que toutes les potasses commerciales.

Matières pour le dégraissage.

Les substances suivantes sont les détergents en usage dans l'industrie de la laine : urine, ammoniaque, carbonate de soude impur, cristaux de soude, savon (dur et mou), silicate de soude et compositions diverses contenant du carbonate de soude.

Plusieurs manufacturiers préfèrent employer l'urine vieille qui contient une quantité considérable d'ammoniaque, sorte d'alcali particulièrement doux. La matière organique qui se trouve dans l'urine paraît aussi aider au nettoyage et protéger la fibre laineuse de l'action préjudiciable des alcalis.

L'ammoniaque est également un alcali peu violent, et celle que l'on distille de l'urine est

préférable à toute autre pour le traitement de la laine. On détermine la force de l'ammoniaque en prenant son poids spécifique au moyen d'un hydromètre appelé *ammoniamètre*. Celui dont on se sert généralement dans le Yorkshire a une échelle arbitraire, dont chaque degré équivaut à 3, l'eau étant prise pour unité. Ainsi, le poids spécifique d'une ammoniaque à 20 degrés égale 1.000 — (20 $\times$ 3) = 0.940. L'ammoniaque brute que l'on distille directement des eaux de condensation du gaz d'éclairage contient souvent des hydrocarbures et du sulfate d'ammonium. On peut facilement reconnaître la présence des hydrocarbures en versant un peu d'ammoniaque sur un plat; après quelques heures, l'ammoniaque s'est évaporée, et l'on sent parfaitement l'odeur goudronneuse des produits carburés. On distinguera facilement les sulfures d'ammonium à la couleur noire que donne l'ammoniaque lorsqu'on la traite par une solution d'acétate de plomb ou au noircissement d'une monnaie d'argent que l'on y plonge; les sulfures noirs de plomb ou d'argent se forment respectivement dans les deux cas.

Les hydrocarbures attaquent fortement la peau de l'ouvrier, et les sulfates ont une mauvaise action sur la laine.

Le carbonate de soude est l'agent dégraisseur le plus généralement employé; il entre largement dans la composition de la plupart des détergents baptisés de noms de fantaisie. Les formes suivantes sont celles sous lesquelles ce produit est principalement employé dans les manufactures de laine : carbonate de soude impur, contenant de 30 à 52 pour 100 d'alcali utile (oxyde de sodium); cristaux de soude renfermant 21.7 pour 100 d'alcali effectif; les cendres savonneuses avec 21.7 pour 100 d'alcali effectif et une quantité de savon ou huile de palme; le savon sec (excellent), donnant $^2/_5$ de carbonate de soude et $^1/_2$ de savon; comme substitut de l'urine, des cristaux de soude dissous.

La valeur de ces substances comme détergents est en raison de l'alcali effectif (oxyde de sodium combiné sous forme de carbonate) qui y est contenu. Le savon sec, toutefois, renferme en plus une quantité considérable de matière savonneuse.

J'ai vu quelquefois les ouvriers se servir d'un hydromètre pour essayer la force de leurs liqueurs de carbonate de soude impur; c'est là un moyen ridicule, parce que le sel et les autres impuretés qui se trouvent dans le carbonate de soude faible ajoutent à la densité de la solution et lui donnent une apparence fictive de concentration.

Il est important que le chef d'atelier connaisse la force réelle du carbonate qu'il emploie, et c'est pourquoi je vais vous décrire un procédé qui donne des résultats suffisamment exacts dans les mains d'un habile opérateur.

Appareils nécessaires. — Une burette de 50 centimètres cubes divisée en cinquièmes; un support pour ladite; une mesure de 100 centimètres cubes graduée; une mesure d'un litre; boîte, balance et poids pour faire des pesées de $^1/_{10}$ de grain; un flacon pour faire bouillir des liquides; un entonnoir et du papier à filtrer; une lampe à alcool ou un bec Bunsen quand on a le gaz; un trépied ou un support à pince, et un morceau de toile métallique; une infusion de tournesol; un creuset en porcelaine de 15 grammes; un verre à bec de 115 grammes. La plupart de ces objets se trouvent déjà dans l'outillage pour l'essai au savon.

Il faut avoir deux solutions types, savoir : l'une d'acide sulfurique et l'autre de soude caustique qui neutralise exactement un volume égal de la solution type d'acide sulfurique.

L'acide doit être assez fort pour neutraliser par centimètre cube $^1/_2$ grain d'oxyde de sodium (soude).

La préparation se fait de la manière suivante : On prend 200 grains ($12^{gr}.8$) de carbonate de soude pur, ou, à son défaut, de bicarbonate de Howard, que l'on fait chauffer au rouge, pendant une heure, dans un creuset en porcelaine au-dessus de la lampe, afin d'en chasser l'humidité, etc. Quand il est refroidi, on en pèse soigneusement 171 grains ($10^{gr}.944$) que l'on dissout dans un verre avec un peu d'eau distillée; puis on verse la solution dans la mesure de 100 centimètres cubes, et l'on ajoute au rinçage du verre assez d'eau distillée pour que le liquide atteigne la 100^e division. On verse ensuite le tout dans une bouteille et on y ajoute 100 centimètres cubes d'eau distillée.

Chaque centimètre cube de cette solution contient 1/2 grain d'oxyde de sodium et sert à préparer une solution acide d'une force égale — la solution type d'acide sulfurique.

Celle-ci se prépare comme il suit :

Remplissez à moitié la mesure de 1 litre d'eau distillée; versez-y 31 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré à 170 degrés du volumètre de Twedal (67° Baumé); arrivez à la marque du litre avec de l'eau distillée, et versez le tout dans une bouteille pour bien le mélanger. Cet acide sera trop concentré et demandera un surplus d'eau : il faut maintenant constater sa force actuelle en le comparant avec la solution préparée de carbonate de soude. Versez 100 centimètres cubes de la solution type de carbonate de soude dans le flacon à faire bouillir; ajoutez-y 100 autres centimètres cubes d'eau distillée et quelques gouttes de tournesol; remplissez la burette jusqu'à la marque supérieure avec de l'acide sulfurique dilué, et versez le dans le flacon jusqu'à ce que le tournesol commence à rougir, puis faites bouillir pour chasser l'acide carbonique; versez un peu plus d'acide sulfurique par petites quantités répétées jusqu'à ce que la couleur bleue rougisse d'une manière permanente, en ayant soin de faire bouillir après chaque addition. Quand le point exact sera atteint, lisez le nombre de centimètres cubes qui ont été usés; si, par exemple, on a employé 94 centimètres cubes de l'acide étendu, on devra, pour lui donner la force voulue, ajouter 6 parties d'eau aux 94 de l'acide d'essai. Pour faire ce mélange, versez 60 centimètres cubes d'eau distillée dans la mesure à litre; remplissez-la jusqu'à la marque avec de l'acide d'essai, et mélangez le tout en le mettant dans une bouteille. Ce sera l'acide sulfurique type dont chaque centimètre cube neutralise 1/2 grain d'oxyde de sodium, et qui, seul, permettra à l'ouvrier d'essayer son carbonate impur de soude et les autres matières, uniquement valables par la soude effective qu'elles contiennent.

Voici comment on procède : On pèse 50 grains (32gr.35) de carbonate impur, on le met dans le flacon avec 100 centimètres cubes d'eau distillée, on chauffe jusqu'à dissolution et l'on filtre; s'il reste quelque portion qui ne soit pas dissoute, on lave le filtre, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on verse au moyen de la burette de la solution type d'acide sulfurique; on trouve le point de neutralisation comme auparavant, en faisant bouillir entre chaque addition d'acide jusqu'à ce que le tournesol donne des colorations en rouge. On lit le chiffre représentant la quantité d'acide versé; le nombre de centimètres cubes d'acide qui a dû être employé donne la teneur pour 100 d'alcali effectif que renferme le carbonate de soude examiné. Il n'est pas besoin de calcul, car chaque centimètre cube d'acide neutralise 1/2 grain d'oxyde de sodium et on a pris 50 grains de carbonate.

On peut faire l'opération d'une manière plus abrégée et plus exacte en se servant d'une seconde solution type, à savoir d'une solution de soude caustique qui contient 1/2 grain d'oxyde de sodium par centimètre cube. On prépare cette solution en éprouvant avec l'acide type une solution de soude caustique, faite un peu trop concentrée, et en l'étendant ensuite jusqu'à ce qu'elle soit à la force type, comme on a fait pour l'acide sulfurique.

Pour essayer un échantillon avec les deux solutions, pesez-en exactement 50 grains et faites-les dissoudre avec les précautions indiquées ci-dessus; versez-y une quantité exagérée, mais connue, de l'acide type, soit 60 centimètres cubes, si le carbonate impur de soude à examiner est fort; faites bouillir jusqu'à ce que tout l'acide carbonique ait été expulsé; ajoutez quelques gouttes de teinture de tournesol qui rougiront si l'on a versé une proportion convenable d'acide, et puis neutralisez l'excès d'acide en y versant avec la burette de la solution type d'acide caustique jusqu'à ce que la couleur rouge passe au bleu. Le nombre de centimètres cubes de soude caustique qu'il a fallu pour obtenir ce résultat est une mesure de l'excès d'acide employé; pour déterminer la teneur pour 100 d'alcali effectif, il suffira donc de déduire les centimètres cubes de soude caustique des centimètres cubes d'acide type employés; la différence représentera l'alcali effectif.

Voici un exemple : 50 grains de carbonate de soude impur ont été dissous dans de l'eau bouillante et filtrés dans un flacon; on a ajouté 60 centimètres cubes d'acide type, et l'on a fait bouillir le tout pendant dix minutes. Puis on a ajouté de la teinture de tournesol et on a reconnu qu'il fallait 8 centimètres cubes de solution type de soude caustique pour rétablir la couleur bleue de tournesol. La teneur pour 100 d'alcali effectif sera donc 60 — 8 = 52 pour 100.

Les procédés que nous venons de décrire déterminent la véritable proportion pour 100 d'alcali effectif, ce que ne font pas les méthodes absurdes qui sont employées d'habitude par le commerce dans les villes de Liverpool et de Newcastle.

Les avantages qui résultent de la connaissance de la quantité d'alcali que renferme un détergent sont :

1° Le manufacturier sait s'il a de la marchandise pour son argent;

2° Le chef d'atelier connaît les quantités de matières qu'il devra exactement employer.

Savon. — Le savon consiste en un acide gras, combiné avec de la potasse ou de la soude, et avec de l'eau et des impuretés qui n'ont aucune valeur détersive et sont positivement nuisibles. La valeur d'un savon est basée sur les proportions exactes d'acides gras et d'alcali qu'il contient. Pour déterminer les premières substances, on prend 50 grains de savon que l'on fait bouillir dans de l'eau distillée jusqu'à dissolution; on ajoute 10 grains de paraffine solide, et puis 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, étendu dans un peu d'eau; on fait bouillir le tout doucement jusqu'à ce que le liquide devienne clair et que la matière huileuse surnage complétement; après avoir laissé reposer et refroidir, on peut enlever le gâteau formé par l'acide gras, on le fait sécher sur du papier buvard, et on le pèse. Le poids obtenu, duquel on doit retrancher celui de la paraffine ajoutée, donne la proportion des acides gras, dont le double, si l'on a pris 50 grains, est le tant pour cent.

Pour déterminer le tant pour cent de la soude, on opère comme il a été indiqué pour le carbonate de soude impur. Dans les savons mous qui contiennent de la potasse au lieu de soude, on obtient la potasse (oxyde de potassium) en multipliant le résultat trouvé pour la soude par 1.516, ou en le doublant, si l'on se contente d'une évaluation grossière. L'équivalent de la potasse est 94, et celui de la soude 62.

Silicate de soude. — Cette matière commence à être en faveur comme détergent; elle nettoie la laine d'une manière satisfaisante, et la laisse dans une condition convenable pour recevoir les teintures et principalement celles qui sont faites avec les couleurs d'aniline.

DÉGRAISSAGE DE LA LAINE

Les détergents employés sont : le savon mou pour les laines longues, fines; et pour les laines courtes, tant grossières que fines, l'urine seule, ou l'urine et le carbonate de soude brut, ou ce dernier seul, le silicate de soude, et divers mélanges de carbonates alcalins et de savons.

La meilleure température pour le dégraissage de la laine est de 52 à 58° centigrades.

L'ancienne méthode pour dégraisser la laine, et qui donne de bons résultats, consiste à l'immerger dans une cuve contenant le bain de dégraissage; on l'y promène dans tous les sens avec un bâton, pendant cinq ou dix miuutes, et puis on l'égoutte sur une claie, en la retirant avec une fourche par petites portions à la fois. Quand elle a été dégorgée sur la claie, elle est jetée dans une citerne appelée *Wash-off* (laveur-purgeur), dont le fond est muni de plaques en fer perforées. On fait alors couler de l'eau dans la citerne par un tuyau de 12 à 15 centimètres qui débouche horizontalement, et lorsqu'elle est remplie on y agite la laine en tous sens. On fait ensuite écouler l'eau à travers les trous des plaques au moyen d'un clapet. Ce lavage à l'eau est répété deux ou trois fois. Cette méthode demande une grande quantité d'eau, mais elle est économique sous d'autres rapports. Un perfectionnement à ce procédé, très-souvent appliqué, consiste à avoir une coquille en tôle de fer perforée, mobile sur un pivot et fixée à une grue. La coquille est descendue au fond de la cuve à dégraisser, et l'on y lave la laine; quand celle-ci est prête, on retire la coquille au moyen de la grue, et la faisant basculer, on jette la laine qu'elle contient dans la citerne. La laine est lavée deux ou trois fois comme dans la première méthode. Un homme peut laver par le premier procédé de 500 à 600 livres de laine par jour; le second, celui de la coquille perforée, exige deux hommes, mais permet de faire beaucoup plus d'ouvrage.

Pour certaines sortes de laines, qui demandent l'emploi du savon comme détergent, la matière fibreuse, dégraissée, est passée par des rouleaux au lieu d'être lavée.

On se sert de fourches à main pour manipuler dans le liquide dégraisseur les laines à longues fibres.

Cependant, dans les fabriques les plus importantes, on a remplacé le procédé ci-dessus pour débarrasser la laine de ses impuretés naturelles par des machines à dégraisser, dont la première a été inventée en 1851 par M. John Pétrie jeune, de Rochdale. Cet inventeur a considérablement perfectionné sa machine depuis lors, et la dernière forme, qu'il appell e *Paragon*, laisse peu à désirer.

Une machine complète consiste en trois boîtes ou boules. La première est alimentée de laine par un enfant. Elle contient une forte lessive dans laquelle la laine est fortement secouée, prise alternativement par des crochets ingénieusement fixés à des axes; de cette boule la matière filamenteuse passe à travers des rouleaux dans une seconde qui renferme une lessive plus faible, et, enfin, dans une troisième, où elle subit l'action de l'eau courante. En dernier lieu, elle passe à travers des cylindres compresseurs et est chassée au dehors par un ventilateur puissant qui la laisse nette et ouverte. La laine sort très-propre et moitié sèche. En réalité, la machine accomplit une somme considérable de travail d'une manière très-satisfaisante, et les manufacturiers qui l'emploient m'ont dit n'avoir qu'à s'en louer. On en peut dire autant des machines de MM. Naught et Leech, à dispositions différentes, qui sont fort appréciées et produisent d'excellents résultats.

DÉGRAISSAGE DES ÉCHEVEAUX

Les impuretés que le dégraissage doit enlever à la laine en écheveaux se composent de l'huile, qui a servi pour opérer son droussage et son retordage, et d'un amas de saletés. On emploie pour détergent un mélange de savon et d'ammoniaque, et des liquides alcalins pour quelques écheveaux de qualité supérieure.

Il est important d'empêcher, autant que possible, le feutrage de la laine, et l'on y parvient en plongeant les écheveaux dans de l'eau bouillante qu'on laisse refroidir avant d'effectuer le lavage.

Le dégraissage se fait dans une citerne en bois remplie d'un bain détersif; l'écheveau est suspendu sur des bâtons placés en travers de la citerne; il est fréquemment déroulé, mouliné dans le bain et finalement tordu. La meilleure température pour cette operation est de 60 à 66° centigrades.

DÉGRAISSAGE DES TISSUS

Ce nettoyage se fait toujours dans une machine consistant en une cuve ou citerne, avec des cylindres compresseurs placés au-dessus. Les matières varient suivant les sortes de tissus; on emploie pour les lainages le carbonate de soude impur, les cristaux de soude et les cendres de savon. Le tissu passe dans la lessive chauffée à la température de 65 à 70° centigrades, et puis, pendant quelque temps, à travers les rouleaux; par ce moyen, l'huile qu'il contient est enlevée par le détergent sous la forme d'une émulsion. On utilise souvent deux fois le même bain, après l'avoir renforcé par une addition d'alcali. Finalement, on lave le tissu à l'eau claire et courante sur la machine pendant un temps assez long. Il est très-important d'enlever au tissu tout ce qu'il peut renfermer d'huile, de savon et de graisse, quand on veut ensuite le soumettre à la teinture, car le peu qui resterait de ces impuretés serait un obstacle sérieux à l'action du mordant.

BLANCHIMENT DE LA LAINE

Pour blanchir les articles de laine, le moyen que l'on emploie encore généralement aujourd'hui est d'un caractère tout à fait primitif; il aurait reçu peu de perfectionnements depuis les jours de Pompéi, où, nous dit Pline, on aurait retrouvé dans les ruines les traces de cette industrie. Comme dans ce temps reculé, on se sert actuellement d'une chambre fermée dans laquelle on suspend les articles à blanchir. Cette chambre est remplie de fumées produites par le soufre en combustion, à l'action desquelles on laisse les laines exposées pendant quelques heures. Pendant ce temps la matière colorante jaune de la laine est plus ou moins

affectée, probablement par l'action réductive de l'acide sulfureux, et elle est transformée en une substance incolore. Le blanchiment, toutefois, n'est pas d'un caractère très-permanent, car la teinte jaune est sujette à reparaître, surtout si les articles sont traites avec des solutions alcalines qui favorisent souvent l'oxydation. Conséquemment le blanchiment de la laine, au moyen de l'acide sulfureux, n'est pas aussi satisfaisant que le blanchiment du coton avec le chlore.

Le chlore ne convient pas pour blanchir la laine, parce qu'il attaque et endommage la fibre sans la blanchir. L'acide sulfureux est le seul agent dont l'efficacité soit prouvée pour le blanchiment de la laine. L'opération porte le nom de soufrage ou étuvage. L'étuve à soufrer est construite en briques ou pierres, et souvent revêtue intérieurement de bois. Dans ce dernier cas, il faut user aussi peu que possible de clous pour éviter l'action nuisible du sulfate de fer qui se forme sur ces clous, par la combinaison de l'acide sulfureux et de l'air. Les articles à blanchir doivent être bien savonnés et lavés; on les suspend dans la chambre lorsqu'ils sont encore humides. On met, au milieu de la chambre, une certaine quantité de soufre dans un plat en fer, et l'on y plonge un morceau de fer porté à la chaleur rouge; on ferme la porte, et on laisse l'étuve tranquille pendant quelques heures. On ouvre ensuite la porte, le gaz acide sulfureux s'échappe, et l'on retire les articles. On les lave avec soin pour les débarrasser de l'acide sulfureux qui, laissé en contact avec la fibre, se changerait en acide sulfurique par l'action oxydante de l'air.

On a imaginé certains perfectionnements dans l'aménagement de ces chambres à soufrer, qui ont pour objet de produire une économie de soufre, une diffusion plus égale de l'acide sulfureux dans la pièce, donnant par suite plus de régularité à son action, et, enfin, d'empêcher les effets destructeurs sur la végétation voisine de l'usine de l'acide sulfureux qui s'échappe lorsqu'on ouvre la porte de l'étuve. On trouve dans le *Moniteur de la teinture* de l'année 1872 la description d'un dispositif qui semble remplir assez bien le but. L'acide sulfureux, produit dans un brûleur à soufre, est lancé dans la chambre au moyen d'un petit jet de vapeur, et lorsque les articles y ont été exposés pendant un temps convenable, l'acide sulfureux est tiré dehors par un aspirateur et absorbé par du carbonate de soude, qui le convertit en sulfate de soude. Un autre perfectionnement consiste à faire passer les pièces à travers la chambre au moyen de rouleaux, ce qui permet de faire un blanchiment continu.

LEÇON II

Il nous reste à dire quelques mots sur un ou deux procédés que nous avons signalés dans la dernière leçon.

Ces dernières années on a employé quelque temps une solution d'acide sulfureux sur une vaste échelle, pour le blanchiment de la laine. La liqueur blanchissante offre plusieurs avantages sur le gaz décolorant pour la laine en flocons, qui est plus facile à manipuler dans un liquide que dans une chambre à soufre. D'un autre côté, l'acide sulfureux n'est pas, en solution, un blanchisseur aussi efficace que lorsqu'il est à l'état gazeux, et les solutions sont ennuyeuses à faire ou plus coûteuses que le soufre, seul produit exigé dans le blanchiment par le gaz.

La solution d'acide sulfureux à employer pour le blanchiment peut être choisie parmi les suivantes :

1° Solution du gaz dans l'eau;

2° Solution contenant de 3 à 5 pour 100 de bisulfite de soude, auquel on ajoute un volume égal d'acide hydrochlorique;

3° Solution contenant de 3 à 5 pour 100 de bisulfite, dont on met en liberté l'acide sulfureux dans une opération subséquente.

La laine à blanchir doit être dégraissée avec du savon, lavée et trempée pendant quelques heures dans une des solutions ci-dessus. Si l'on a employé la première ou la seconde solution, il faudra laver la laine pour la débarrasser de l'acide. Puis on la mettra quelque temps

à l'abri, parfaitement couverte, et dans ces conditions l'action blanchissante se continuera par l'acide sulfureux qui tient à la laine.

Si l'on a fait usage de la troisième solution, on fera passer la laine, une fois débarrassée d'humidité, dans de l'eau contenant de 3 à 5 pour 100 d'acide hydrochlorique qui dissociera l'acide sulfureux du bisulfite de soude dont cette laine est imprégnée; l'acide sulfureux en contact avec la fibre et celui qui se trouve probablement dans son intérieur se dégageront, et la matière colorante de la laine sera plus énergiquement attaquée par cet agent blanchissant à l'état naissant qu'elle ne le serait par de l'acide sulfureux libre. Cette méthode ressemble à celle du blanchiment du coton par la poudre blanchissante en ce que l'agent décolorant est dégagé par un acide.

Les solutions nos 1 et 2 perdent rapidement leur force, soit par l'échappement de l'acide sulfureux, soit par la conversion de cet acide en acide sulfurique par oxydation. On éprouve donc quelque perte dans ces solutions quand le blanchiment ne se fait pas d'une manière continue, mais on peut leur conserver la majeure partie de leur acide sulfureux en neutralisant celui-ci avec du carbonate de soude; à chaque opération il suffira d'ajouter aux liquides de l'acide hydrochlorique pour rétablir le dégagement de l'acide. La solution n° 3 conserve sa force beaucoup plus longtemps que les nos 1 et 2, et quoiqu'elle demande plus de travail, elle produit un blanchiment plus effectif.

L'équation suivante explique l'action de l'acide hydrochlorique sur le bisulfite :

$$\underbrace{HNaSO^3}_{\text{Bisulfite de soude.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide hydrochlorique.}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Sel commun.}} + \underbrace{H^2SO^3}_{\text{Acide sulfureux.}}$$

On améliore souvent la couleur de la laine en lui donnant un léger azurage, ce que l'on peut faire dans le bain acide de blanchiment, ou mieux dans un bain composé spécialement, après que le blanchiment a été effectué. Une solution de carmin d'indigo me paraît être la plus convenable pour cet azurage, mais il est nécessaire, lorsque la laine est très-jaune, d'ajouter une couleur rouge. La nuance peut être donnée à froid.

La solution de bisulfite de soude de 45° Tw. (14° Baumé) se vend actuellement 11 fr. 25 les 112 livres.

Quand on a besoin de grandes quantités de ce produit, soit pour le blanchiment, soit pour la préparation de l'indigo réduit par la méthode de Schutzenberger et De Lalande, on peut le fabriquer en absorbant dans une solution de carbonate de soude, le gaz acide sulfureux produit par la combustion du soufre. On peut opérer cette absorption de plusieurs manières et dans des appareils très-simples, en faisant passer le gaz à travers la solution alcaline, soit par aspiration, soit par injection, même après que l'effervescence aura complétement cessé et jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé.

On peut également préparer la solution de bisulfite de soude, s'il n'en faut que de petites quantités, en chauffant dans un vase en fer du charbon de bois écrasé qu'on aura imbibé d'acide sulfurique concentré, et en conduisant les gaz émis dans une solution de carbonate de soude jusqu'à complète saturation. Enfin, pour l'obtenir encore sur une plus petite échelle, on chauffe dans un flacon de l'acide sulfurique auquel on ajoute de la tournure de cuivre ou du charbon écrasé, et l'on fait arriver le gaz acide sulfureux produit dans une bouteille renfermant une solution de carbonate de soude, en ayant soin de la secouer de temps en temps jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption du gaz.

Les équations suivantes expliquent les réactions qui s'accomplissent dans les opérations ci-dessus.

$$\underbrace{2SO^2}_{\text{Gaz acide sulfureux.}} + \underbrace{OH^2}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Na^2CO^3}_{\text{Carbonate de soude.}} = \underbrace{2HNaSO^3}_{\text{Bisulfite de soude.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Gaz acide carbonique.}}$$

$$\underbrace{2H^2SO^4}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{C}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{2SO^2}_{\text{Gaz acide sulfureux.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Gaz acide carbonique.}} + \underbrace{2OH^2}_{\text{Eau.}}$$

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2H^2SO^4} + \underset{\text{Cuivre.}}{Cu} = \underset{\text{Sulfate de cuivre.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Gaz acide sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2OH^2}$$

On rencontre des laines ou des déchets de laine dont la couleur jaune est peu sensible à l'action de l'acide sulfureux, mais dont on peut améliorer considérablement le ton en les traitant avec les couleurs complémentaires, bleu et rouge. Après avoir parfaitement lavé dans une lessive savonneuse la laine, les déchets ou les tissus de laine, on les immerge dans un bain d'eau chauffé à 120 degrés environ et additionné de matières tinctoriales. J'ai reconnu que les couleurs à employer dans de bonnes proportions pour 250 livres de matières laineuses jaunes, sont : trois cuillerées à bouche de Brook, Sympson et Spiller's Humbolt; deux de bleu n° 1. B. Brook, Sympson et Spiller. Le travail dans le bain se continuera pendant quarante minutes.

On peut trouver pour d'autres genres de laines d'autres couleurs et d'autres proportions plus convenables; aussi les indications que je viens de donner n'ont-elles pour but que de montrer la marche à suivre.

INDIGO (1)

L'importance de cet agent colorant dans l'industrie des laines ne saurait être trop exaltée; nos vêtements les plus beaux et les plus coûteux sont teints avec cette substance, et elle forme fréquemment la base sur laquelle sont appliquées d'autres couleurs.

L'indigo a été connu et employé comme teinture depuis les temps les plus reculés. Les Égyptiens s'en servaient à une époque très-ancienne, car on le retrouve sur les tissus qui enveloppaient les momies; et les anciens Indous, les Chinois, les Grecs et les Romains en connaissaient l'usage.

L'indigo est un produit du règne végétal; on le trouve quelquefois en petites quantités dans les excrétions animales. On a fait de nombreuses tentatives pour le produire artificielement pour les besoins industriels, mais tous les efforts ont échoué jusqu'à présent. Cependant, la découverte de la préparation artificielle de l'alizarine nous encourage à espérer que le jour n'est peut-être pas éloigné où les chimistes ajouteront à leurs conquêtes dans le domaine des substances tinctoriales celle de la production artificielle de l'indigo.

Les plantes d'où l'on retire l'indigo appartiennent principalement à la famille des légumineuses et au genre *indigofera*. Les espèces les plus cultivées et les plus estimées sont : *I. tinctoria, I. disperma, I. anil, I. argentea*. L'indigo n'est pas seulement produit par le genre *indigofera*, il est aussi fourni par la plante *pastel, vouède, guède, isatis tinctoria*, de la famille des composites, et par d'autres végétaux.

L'indigo ne paraît pas exister dans le végétal avec aucun de ses caractères bien connus, mais il est le produit d'une espèce de fermentation que subissent les feuilles de la plante pendant sa préparation, dont nous ne suivrons pas les détails.

Les indigos se classent d'après leur origine, en :

1° *Indigos d'Asie* (du Bengale, d'Oude, de Coromandel, de Manille, de Madras et de Java);

2° *Indigos d'Afrique* (Égypte, Ile-de-France et Sénégal);

3° *Indigos d'Amérique* (Guatémala, Caraque, Mexique, Brésil et Caroline).

Les trois variétés les plus estimées sont le Bengale, le Java et le Guatémala. Le fabricant de carmin d'indigo préfère le Java à cause de la pureté de sa couleur. Sa teneur pour 100 en matière colorante n'est pas très-forte, et le teinturier en laines donne, par conséquent, la préférence à des variétés plus riches en principes colorants.

Les meilleures variétés des indigos du Bengale sont d'un bleu-violet foncé, à pâte finement granulée; ils happent à la langue, se laissent facilement pulvériser et prennent un beau uivré sous le frottement de l'oxyde. Leur poids spécifique est d'environ 0.769. Leur principe olorant, qui fait surtout la valeur des indigos, est de 12 à 72 pour 100.

(1) Voir article A. Schultz. *Moniteur scientifique*, novembre 1874.

L'examen de l'indigo, en ce qui touche au moins l'art du teinturier, comprend :

1° La détermination de la quantité pour 100 de la matière minérale qu'il contient;

2° Son pouvoir tinctorial, comparé avec un échantillon modèle de bon indigo ou avec l'indigotine, matière colorante pure de l'indigo ;

3° La quantité d'indigotine qu'il possède comparée avec celle d'un échantillon modèle;

4° Ses caractères physiques, tels que son poids spécifique, sa couleur, sa facilité à être pulvérisé, son aspect sous le frottement de l'oxyde, son action sur la longue et sa cassure.

I. — On détermine la matière minérale en faisant calciner, dans une capsule de platine, sur une lampe à alcool ou sur la flamme d'un bec Bunsen, un poids connu d'indigo pulvérisé, jusqu'à ce que toute la matière charbonneuse disparaisse, et en pesant la cendre. Si l'on a pris 5 fois 20 grains, le poids de la cendre donnera la teneur pour cent de la matière minérale. La combustion sera complète en une heure environ, et pour la faciliter on brisera le coke formé et on en remuera de temps en temps les morceaux avec un fil de platine. Le bon indigo ne laisse pas plus de 10 pour 100 de cendre, et le meilleur Bengale en donne rarement plus de 7 pour 100.

II. — Pour trouver son pouvoir tinctorial, par comparaison avec un échantillon type, on met 5 grains de chaque sorte dans une capsule de porcelaine, avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, ou mieux d'acide sulfurique fumant, et on maintient le mélange pendant une heure ou deux à une chaleur modérée. La solution étant opérée, on y ajoute de l'eau, on verse le tout dans une mesure graduée en 100 centimètres, et puis dans un flacon pour bien mélanger la solution. On prend alors, avec une pipette, 5 centimètres cubes de l'échantillon à examiner, et on les met dans 100 centimètres cubes d'eau contenus dans un tube en verre ou dans une longue bouteille en verre blanc; puis on verse, au moyen d'une pipette graduée ou de la burette, la solution de l'échantillon type dans 100 autres centimètres cubes d'eau, jusqu'à ce que l'on obtienne une couleur égale à celle de l'échantillon à examiner. Les quantités relatives de solution exigées pour produire la même intensité de couleur donnent les valeurs relatives tinctoriales des indigos. On met 5 centimètres cubes du reste de chaque solution dans une petite terrine, dans une capsule ou dans un flacon, avec 50 centimètres cubes d'eau, et l'on y teint des bandes d'étoffes de laine, en poussant la chaleur jusqu'à près de l'ébullition. L'intensité de la couleur obtenue dans chaque cas montrera les valeurs relatives tinctoriales des indigos.

III. — Pour trouver la quantité d'indigotine, par comparaison avec un échantillon type, on verse 10 centimètres cubes de la solution indiquée à l'article 2 dans un litre d'eau contenu dans un flacon ou bouteille, et l'on y ajoute, au moyen de la burette, une solution de permanganate de potasse, jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse et soit remplacée par une teinte jaune d'or. On traite 10 centimètres cubes de la solution type de la même manière. Le nombre de centimètres cubes qu'il aura fallu dans chaque cas pour amener la décoloration donnera la quantité relative d'indigotine pure contenue dans chaque échantillon. On obtient une solution de permanganate d'une force convenable en dissolvant 5 grains des cristaux de ce corps dans un litre d'eau.

On peut aussi employer des solutions de bichromate de potasse ou de chlorure de chaux pour détruire la couleur des solutions d'indigo, et calculer le percentage de l'indigotine d'après la quantité de solution que chaque cas a demandé.

IV. — L'examen des caractères physiques de l'indigo peut se passer d'explications.

L'indigo, tel qu'on le trouve dans le commerce, est insoluble dans l'eau, l'alcali, et les acides étendus ; son traitement pour le mettre en solution, et l'utiliser comme agent tinctorial, est basé sur le fait qu'il est rendu soluble par l'action de l'hydrogène naissant, par lequel il est converti en indigo blanc, autrement dit indigo réduit, qui est alors soluble dans les liqueurs alcalines, telles que la chaux, soude ou potasse. On opère cette conversion par des moyens qui varient suivant les genres d'articles que l'on veut teindre. Les vases dans

lesquels on teint les articles s'appellent cuves, et les substances que l'on emploie pour réduire ou hydrogéniser l'indigo donnent le nom à la cuve. On peut diviser convenablement ces cuves en : 1° cuves à froid ; 2° cuves à chaud.

Les cuves à froid sont usitées pour la teinture du coton ou d'autres substances végétales ; les cuves à froid sont invariablement employées pour la laine et les lainages.

L'équation suivante expliquera la conversion de l'indigo bleu insoluble en indigo blanc ou indigo réduit.

$$\underbrace{2\,C^8H^5AzO}_{\text{Indigo bleu.}} + H^2 = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Indigo blanc.}}$$

Deux molécules du premier sont converties en une du dernier par l'hydrogène naissant.

Le tableau suivant met sous les yeux les diverses matières et les moyens qu'on emploie pour opérer la conversion en indiquant le nom de la cuve.

CUVES A INDIGO

Cuve à la couperose	Froide ...	Couperose, chaux et soude ou potasse	— —	Coton et substances végétales.
Cuve à la guède (vouède), pastel.	Chaude...	Vouède, pastel, garance, son et chaux	Par fermentation, 60 degrés centigrades..	Laines et articles de laine.
Cuve au pastel ..	Chaude...	Pastel, garance, son, chaux	Par fermentation pas au-dessus de 70 degrés centigrades....	— —
Cuve de potasse au pastel	Chaude...	Pastel, garance, son, chaux, potasse ; et, pour quelques genres d'articles, mélasse	Par fermentation 35^{cc}.55	— —
Cuve à urine....	Chaude...	Urine, sel, garance	— —	Bonne pour les petits teinturiers.
Cuve allemande à la soude	Chaude...	Son, carbonate de soude, chaux, mélasse	Par fermentation, 35^{cc}.55	Laine et articles de laine.
Cuve de Schutzenberger et Lalande.	Chaude ou Froide ...	Poudre de zinc, bisulfite de soude, chaux	Par simple mélange..	Laines et lainages dans la cuve chaude ; coton dans la cuve froide.

Voici comment se produit l'hydrogène naissant dans la cuve à la couperose, pour laquelle on emploie un mélange de couperose et de chaux : La chaux précipite l'hydrate ferreux (hydrate de protoxyde de fer) de la couperose, de la manière suivante :

$$\underbrace{FeSo^4}_{\text{Couperose.}} + \underbrace{CaH^2O^2}_{\text{Chaux éteinte.}} = \underbrace{CaSo^4}_{\text{Sulfate de chaux.}} + \underbrace{FeH^2O^2}_{\text{Hydrate ferreux.}}$$

L'hydrate ferreux s'empare alors de l'oxygène de l'eau :

$$\underbrace{2Fe^2H^2O^2}_{\text{Hydrate ferreux.}} + \underbrace{2OH^2}_{\text{Eau.}} = \underbrace{Fe^2H^6O^6}_{\text{Hydrate ferrique.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène naissant.}}$$

La soude et la potasse que l'on emploie quelquefois en place de chaux agissent de la même manière.

Dans l'acte de la fermentation, le pastel, le son et la garance se comportent comme des ferments, en vertu de la matière azotée que contiennent ces substances ; le sucre de la garance et la farine du son se convertissent successivement en sucre de raisin, en acide

lactique, et finalement en acide butyrique, dont la production est suivie de l'évolution de l'hydrogène et de l'acide carbonique. L'équation suivante représente la transformation :

$$\underbrace{2HC^3H^5O^3}_{\text{Acide lactique.}} = \underbrace{HC^4H^7O^2}_{\text{Acide butyrique.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Gaz acide carbonique.}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

L'hydrogène naissant, ainsi produit, constitue l'agent réducteur ou hydrogénisant.

Dans la cuve de Schutzenberger et De Lalande, l'hydrosulfite formé par le zinc, agissant sur le bisulfite de soude, décompose l'eau, en s'empararant de son oxygène et mettant son hydrogène en liberté, et passe lui-même à un état plus élevé d'oxydation. Ces changements ne sont pas encore très-bien connus.

Les seules cuves employées en Angleterre pour la teinture de la laine sont, autant que je le sache, la cuve à pastel (vouède) et celle de Schutzenberger et Lalande. Les teinturiers anglais paraissent être fortement opposés à l'emploi de la soude et de la potasse, parce que ces carbonates alcalins rendent les cuves caustiques en présence de la chaux. La potasse caustique ou la soude sont excessivement préjudiciables à la solidité et à la souplesse de la laine, surtout lorsque ces produits ont été chauffés ensemble, et la cuve de Schutzenberger et Lalande ne fut pas d'abord bien accueillie parce qu'on s'y servait de la soude comme dissolvant de l'indigo réduit et qu'on attribuait de toutes parts la détérioration des lainages à l'emploi de cette substance. Mais cet inconvénient est aujourd'hui évité par l'emploi de la chaux seule comme dissolvant et par le soin que l'on prend de ne pas s'en servir avec excès.

USTENSILES

Le moulin à indigo est un appareil excessivement important. Si l'indigo n'est pas complétement pulvérisé, on perd beaucoup de cette matière; il ne peut être réduit que lorsqu'il est à l'état de poudre impalpable. Le moulin est construit avec des pierres meulières, et ressemble aux moulins à moudre le blé ; ou bien il se compose de quatre rouleaux en fer qui tournent suivant un mouvement de va-et-vient au moyen d'engrenages. L'indigo, broyé avec de l'eau, est réduit en pulpe, et l'opération doit être continuée plusieurs jours. La pulpe doit être parfaitement douce au toucher et ne doit contenir aucune particule rugueuse.

La cuve est un vaisseau cylindrique en fer de 2 mètres de diamètre sur 2 mètres de hauteur, ou de 2m.20 de diamètre sur 2m.20 de hauteur. Elle est enterrée dans un ouvrage en maçonnerie, ou dans une caisse en fer, et chauffée par la vapeur; le conduit de vapeur, de 5 centimètres de large, s'élevant du fond de l'enveloppe jusqu'à 9 décimètres du sommet. On chauffe quelquefois les cuves par un serpentin en cuivre placé dans l'intérieur, et cette disposition est très-économique. On emploie rarement aujourd'hui le chauffage à feu direct.

On se sert de râbles pour remuer le contenu des cuves. La tête du râble a 40 cantimètres de long sur 12 de large, et son manche a une longueur de 3 à 4m.50. On plonge le râble au fond de la cuve, et, lorsqu'on ramène sa tête près de la surface par un mouvement saccadé, on fait remonter au-dessus une partie du sédiment. Trois ou quatre hommes travaillent vigoureusement la cuve de cette manière pendant environ dix minutes.

Lorsque les cuves sont au repos, on les recouvre avec un couvercle en trois morceaux, fait avec des voliges de 18 millimètres d'épaisseur. Ce couvercle empêche la déperdition de la chaleur intérieure, et garantit grandement de l'oxydation la liqueur contenue dans la cuve.

Quand on veut teindre de la laine, on enfonce dans la cuve un filet à mailles de 12 millimètres. On remue doucement la laine qui repose dans le filet avec une perche, en ayant soin de ne pas la soulever hors du liquide.

Lorsque la laine a séjourné un temps suffisant dans la cuve, on la retire du filet et on la met dans un sac en filet très-fort, que l'on tord pour extraire le liquide dont la laine est imbibée. On reverse ce liquide dans la cuve.

On remue les pièces qui sont dans le bain avec un instrument, espèce de crochet émoussé, appelé *faucon*. L'opérateur en tient un de chaque main, et tire la pièce à lui, en ayant soin

de ne pas la faire sortir du bain. Pour empêcher la pièce de tomber dans le dépôt ou pâtée de la cuve, on plonge dans cette cuve un cadre en fer de même diamètre qu'elle, portant un filet tendu à mailles de 10 à 12 centimètres, et que l'on tient suspendu à 1 mètre environ au-dessous de la surface du liquide.

Une machine mobile à exprimer, consistant en deux rouleaux en fer de 15 centimètres de diamètre, fixée dans un bâtis en fer, sert à retirer les pièces du bain et à les dégorger. Les rouleaux de la machine peuvent être recouverts de caoutchouc volcanisé.

MATIÈRES EMPLOYÉES DANS LA CUVE AU PASTEL. — PASTEL, GARANCE SON, CHAUX, INDIGO

Le pastel consiste en feuilles fermentées de la plante pastel, *vouède, guède, isatis tinctoria*. Les meilleurs produits viennent de Provence, du Languedoc, de Normandie, de Thuringe, de Bohême et de Hongrie. Cette plante est aussi cultivée et exploitée, sur une grande échelle, dans le comté de Lincoln, en Angleterre. On sème au commencement du printemps, et, lorsque les plants sont assez forts, on les transplante en rangées. Lorsque les plantes ont 12 à 15 centimètres de haut, des enfants enlèvent les feuilles extérieures et les placent sous un abri. On fait ordinairement trois récoltes de ce genre dans une saison. La fabrication du pastel se fait en hiver. On mélange les feuilles avec de la chaux et de l'urine, et on met le tout en tas pour le faire fermenter. On a soin de retourner souvent les tas à la pelle pour éviter une fermentation excessive, et on renouvelle l'opération jusqu'à ce que la fermentation ait cessé. On embarille ensuite le pastel et on l'envoie au marché. Le prix du pastel est actuellement de 650 à 750 francs la tonne.

La garance contient du sucre et de la matière azotée en plus de ses matières colorantes. Le sucre se convertit dans la fermentation butyrique et fournit une partie de l'hydrogène naissant; la matière azotée agit comme ferment. On emploie la garance de qualité ordinaire; son emploi n'est pas indispensable dans les cuves de fermentation, et on l'a supprimé dans beaucoup d'établissements. La matière colorante de la garance donne à l'indigo une nuance spéciale qu'apprécient certains manufacturiers.

Le son en usage est le son ordinaire qui provient de la mouture du blé. Il contient des matières azotées et de l'amidon. Les matières azotées agissent comme ferment, et l'amidon passe pendant la fermentation aux divers états de glucose, d'acide lactique et d'acide butyrique; c'est dans cette dernière condition que se produit l'hydrogène naissant.

La chaux, fraîchement calcinée, éteinte et criblée, est jetée, en poudre, dans la cuve. Elle sert à neutraliser l'acide butyrique aussitôt qu'il est formé. Quand on néglige trop longtemps d'ajouter de la chaux, l'acide butyrique et d'autres matières se mettent en fermentation putride, et celle-ci agit d'une façon destructive sur l'indigo.

Les indigos reconnus les plus économiques et les plus effectifs pour la teinture de la laine sont les qualités moyennes du Bengale, qui valent, en ce moment, de 5 à 6 fr. 25 la livre. Les variétés violettes, couleur de cuivre, ayant un poids spécifique bas, demandent une préparation.

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

Quand on veut obtenir pour les articles à teindre en indigo une *fleur*, un éclat particulier, on donne un *fond* à la laine ou aux tissus de laine. Le camwood, le barwood, le saunders'-wood, le cubear, l'orseille ou la pâte d'orseille sont les matières colorantes que l'on emploie dans ce but. Le camwood est le bois qui convient le mieux pour la laine. Les bois donnent un éclat bien plus durable que les couleurs tirées des lichens, cubear et orseille, qui sont un peu fugitives.

On fait bouillir les articles avec la couleur pendant une heure ou une heure et demie, sans faire usage d'aucun mordant. 16 livres de camwood ou 12 livres de cubear sont des proportions convenables pour avoir un fond parfait.

Il va sans dire que l'obtention de cette fleur n'est pas le seul objet qui intéresse le teinturier; il lui importe aussi beaucoup de ménager l'indigo.

Les articles à teindre doivent être parfaitement exempts de toute poussière, graisse et savon ; car, autrement, la teinture ne prendrait pas partout également.

Dimensions de la cuve, 2m.13 de diamètre sur 2m.13 de hauteur. — Matériaux.

5 cwt (50k.782) de pastel du Lincinshire à 32.50 ..	162.50
3 seaux de son, pesant 18 livres..................	1.25
22 livres de chaux éteinte en poudre sèche..........	0.25
2 livre et demie de garance..........................	1.25
24 livres d'indigo à....................................	150.00
	315.25

MONTAGE D'UNE CUVE AU PASTEL

La methode suivante est celle qui est adoptée dans les districts lainiers du West-Riding :

Le pastel est coupé à la bêche et divisé jusqu'à ce que les morceaux ne dépassent pas la grosseur d'un œuf. Il est jeté dans la cuve qui se trouve alors presque remplie d'eau. On chauffe le contenu en dirigeant la vapeur sur le fond de la cuve, jusqu'à ce que la température s'élève à 60 ou 65° centigrades. On remue la cuvée deux ou trois fois à des intervalles de quinze minutes, et on la laisse reposer toute la nuit. Le lendemain matin, on y met le son, la garance, l'indigo réduit en pâte fine, et la moitié de la chaux, puis on la pallie vigoureusement avec le rable, on la couvre et on la laisse jusqu'au lendemain. Si la fermentation a commencé, la cuve présentera les signes suivants: Une légère écume montera à la surface, lorsqu'on remuera légèrement le fond avec un rable ; le liquide, quand on l'agitera, prendra une teinte jaune avec des raies ou des veines bleues, où le vert prédominera, et une écume d'un bleu cuivré, appelée *fleurée*, paraîtra à la surface de la cuve. Si l'on ramène avec le rable une partie du dépôt, on remarquera des symptômes de fermentation accompagnés d'une odeur légèrement piquante. Une pièce de laine immergée dans le liquide s'y teindra en peu de temps. Lorsque la cuve présente ces apparences, cela dénote qu'elle est en bonne marche ; on peut y ajouter un quart de chaux, et pallier ensuite fortement. S'il n'y a pas signe de fermentation, on doit attendre pour ajouter la chaux, car celle-ci aurait pour effet de retarder la fermentation. Si la cuve mûrit d'une manière satisfaisante, on y ajoute un quart de chaux toutes les deux ou trois heures, en ayant soin de bien remuer après chaque addition. La fleurée bleue deviendra plus abondante et le liquide, quand on l'agitera, donnera une teinte jaune avec veines bleues. Puis on chauffe à 60° centigrades, on couvre et on abandonne le tout jusqu'au jour suivant. Le lendemain (le troisième jour), si la fermentation a marché convenablement, la cuve sera bonne pour la teinture. Il est très-important d'agir avec la plus grande prudence lorsqu'il s'agit d'ajouter la chaux, car, si la cuve en a reçu une trop forte dose, la fermentation s'arrête et il est excessivement difficile de la rétablir. Dans ce dernier cas, on devra probablement abandonner la cuve pendant plusieurs jours avant que la fermentation reparaisse. D'un autre côté, si l'on néglige trop longtemps d'ajouter de la chaux, la fermentation passe à l'état putride, et l'indigo est perdu ou *coule*, comme disent les teinturiers. Le liquide exhale une odeur agréable lorsque la marche de l'opération se fait d'une manière satisfaisante, mais l'odeur change lorsque la cuve contient trop ou trop peu de chaux. Tout dépend des soins et de l'habileté du teinturier, car il est impossible d'indiquer exactement à quiconque n'est pas initié les moyens à adopter dans les phases diverses que peut parcourir la fermentation de l'indigo. Un teinturier en indigo qui a une grande expérience peut régler parfaitement la marche de la cuve.

Il y aura quelque utilité, je pense, à vous communiquer les notes que j'ai prises la semaine dernière sur le montage de deux cuves d'indigo.

Les cuves étaient destinées à la teinture en gros bleu de lainages corsés et de laines.

Les dimensions des cuves étaient de 2 mètres sur 2 mètres. — Le mercredi, à midi, on remplit les cuves d'eau, et l'on mit dans chacune 4 $^1/_2$ cwt (178 kilogrammes) de pastel broyé ; le liquide fut ensuite chauffé à 60° centigrades et remué une fois. Le jeudi matin, les cuves furent de nouveau chauffées à 60° centigrades et maintenues tout le jour à cette température. Dans la journée elles furent vigoureusement palliées quatre fois par quatre hommes armés de rables. A cinq heures après-midi, on y ajouta 25 livres d'indigo bien réduit en pâte

fine, 5 quarts de chaux, et quatre seaux de son (chacun de $4^l.54$); on pallia parfaitement le tout et on laissa reposer la nuit. Le vendredi matin, à neuf heures, une légère écume monta à la surface, quand on remua doucement avec un rable. Le fond était légèrement en fermentation et dégageait une odeur douce de son aigri. Le liquide, remué avec la main, prenait à la surface une teinte d'un jaune vert avec des veines bleues. On ajouta un quart de chaux à chaque cuve, on pallia le tout pendant dix minutes comme avant, et l'on couvrit. A onze heures du matin et à une heure après-midi, on donna un autre quart de chaux, et l'on pallia comme précédemment. Il s'accumula alors à la surface une quantité considérable de fleurée d'un bleu cuivré, et le liquide, agité à la main, se montra d'un jaune verdâtre avec des veines bleues. L'odeur était favorable et la fermentation marchait régulièrement, étant maintenue au fond par la chaux. A trois heures après midi, on chauffa les cuves à 57° centigrades, on ajouta un autre quart de chaux, on pallia de nouveau, et les apparences continuèrent à être favorables. A cinq heures trente minutes, les cuves se trouvaient dans des conditions convenables pour servir à la teinture. On donna à chaque cuve 1 litre et demi de chaux et 5 livres d'indigo, on pallia soigneusement à la température de 54°.44 centigrades, on couvrit les cuves et on les laissa au repos toute la nuit. Le samedi, à neuf heures du matin, on mit dans chaque cuve deux pièces étroites de *doeskins* (tissu toison, très-épais) de soixante mètres, et lorsqu'elles eurent été manœuvrées pendant une heure et quart, j'en pris un échantillon que je mets sous vos yeux, et je quittai l'usine.

LES OPÉRATIONS DE LA TEINTURE

Les pièces à teindre en gros bleu sont maniées à l'aide de crochets émoussés (faucons) dans une cuve à bain concentré pendant une durée de vingt minutes à deux heures, suivant le genre des articles; les tissus épais et serrés demandent, pour que la couleur pénètre au centre, plus de temps que les tissus légers et clairs. On retire ensuite les objets du bain et, après les avoir exposés à l'air quelque temps pour permettre à l'indigo de s'oxyder et de passer à un bleu insoluble, on les immerge dans un bain plus faible qui leur donnera la nuance demandée. Pour les bleus clairs, comme ceux qui servent de fonds à la teinture en noir, il suffira de travailler les articles une seule fois, pendant environ vingt minutes, dans un bain moyennement faible.

Pour la teinture de la laine, la meilleure cuve est celle qui montre une fermentation d'une activité modérée ; mais la teinture des étoffes s'opère d'une manière plus parfaite dans une cuve à fermentation qui reste profonde.

Quand on retire les articles de la cuve, ils ont une belle couleur verte qui passe rapidement au bleu. La couleur verte est due à l'oxydation instantanée d'une partie de l'indigo réduit, coloré en jaune, qui produit ainsi un mélange de bleu et de jaune.

L'équation suivante sert à expliquer comment l'indigo bleu se forme de l'indigo réduit.

$$\underbrace{C^{16}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Indigo blanc.}} + \underbrace{O}_{\substack{\text{Oxygène.}\\ \text{de l'air.}}} = \underbrace{2C^8H^5AzO}_{\text{Indigo bleu.}} + \underbrace{OH^2}_{\text{Eau.}}$$

Pour conserver la force de la cuve, on ajoute 15 livres d'indigo tous les deux jours, et un peu de son et de chaux tous les jours. Après le travail de la journée, il est nécessaire de faire ces additions dans les cuves, que l'on pallie fortement et que l'on chauffe à 60° centigrades.

Le tableau suivant donne les quantités et le coût des matières qu'on emploie dans une grande teinturerie pour le montage d'une cuve au pastel, destinée à teindre des draps en bleu indigo foncé.

6.533 lbs. indigo à 5.6d par lb. (1)	1.796 sterl.	11 s.	6 d.
68 cwts. chaux à 1s. par cwt.	3	8	0
19 3/4 charges de son à 14s. 6 d.	14	6	4
142 1/2 lbs, garance à 4 1/2 d...	2	10	6
56 1/2 cwts, pastel à 30 s......	84	15	0
12 cwts, terre à foulon	1	16	0
	1.903 st.	7 s.	4 d.

(1) La livre poids, *lb.*, vaut 453.59 grammes. Le quintal *cwt.* (112 *lb.*), = 50.802 kilogrammes, la livre vaut 25 francs. Le shilling vaut 1 fr. 25. — Le denier vaut 0 fr. 10. — Le pence 0 fr. 60.

PERCENTAGES DU COUT TOTAL

Indigo	94.37
Terre à foulon	0.10
Pastel	4.45
Garance	0.13
Son	0.76
Chaux	0.18
	99.99

Draps teints avec les matières ci-dessus, 159.180 lbs., coûtent par livre, 3.67 pence (1 fr. 82).

Il est à remarquer que le prix des matières exigées pour réduire l'indigo ne s'élève qu'à 5.52 pour 100 de la somme totale.

CUVE DE SCHUTZENBERGER ET DE LALANDE

Cette cuve diffère tout à fait de la cuve au pastel déjà décrite, tant sous le rapport du temps que du nombre des opérations exigées. La réduction de l'indigo est, dans cette méthode, presque instantanée ; et, dans le fait, l'indigo réduit peut être préparé d'avance ; il suffit alors de l'ajouter à la cuve et de procéder ensuite pour le bain de la manière que nous avons déjà décrite. La réduction se fait comme il suit :

MATIÈRES NÉCESSAIRES

Bisulfite de soude à 45 degrés du volumètre Twedal (24° Baumé), coûtant 9 sh. le quintal. anglais (112 lb.). — Poudre de zinc à 23 sh. le quintal. Chaux éteinte, en poudre, passée au tamis, ou sous forme de crème de chaux. Indigo, broyé avec de l'eau, en pâte pulpeuse et exempte de particules rugueuses.

USTENSILES POUR LA PRÉPARATION DE L'INDIGO RÉDUIT

Un petit baquet ou seau pour préparer l'hydrosulfite. Un tonneau dans lequel on réduit l'indigo.

Des barils pour emmagasiner l'indigo réduit. Les mêmes cuves et ustensiles que l'on emploie pour les cuves au pastel.

Pour préparer l'indigo réduit on procède de la manière suivante : On verse uno solution de bisulfite de soude dans un seau ou baquet; et on y ajoute de la poudre de zinc jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfureux disparaisse, en ayant soin de bien remuer jusqu'à ce moment. Le zinc en poudre nécessaire sera égal en poids au quinzième ou dixième du bisulfite de soude. La solution ainsi préparée s'appelle hydrosulfite.

Mettez votre pâte d'indigo dans un baquet ou dans un tonneau, ajoutez-y un peu de crème de chaux et chauffez jusqu'à 49° centigrades. Versez ensuite une quantité d'hydrosulfite suffisante pour réduire l'indigo, que vous reconnaîtrez être dans cet état lorsque la surface du mélange prendra une teinte de vert foncé; ajoutez de la crème de chaux pour dissoudre l'indigo réduit, lorsque le mélange devient jaune. On reconnaîtra que l'addition de chaux est suffisante quand le bâton qui sert à remuer prend hors du mélange une nuance bronzée et cuivreuse. Si l'on a mis trop de chaux, l'indigo brunit et est en partie détruit ; on sent une forte odeur d'ammoniaque.

Le fluide crèmeux est ensuite conservé dans des barils pour servir au besoin.

Nous avons déjà indiqué le principe sur lequel est fondée la réduction de l'indigo.

LES OPÉRATIONS DE TEINTURE

La cuve est remplie d'eau, on la chauffe à une température de 55 à 60° centigrades, et l'on y jette des barils où il est emmagasiné la quantité nécessaire d'indigo réduit. La teinture peut être pratiquée avec cette cuve exactement de la même manière qu'avec la cuve au pastel ; seulement on peut s'en servir sans discontinuité, car on peut la renfoncer au besoin

et à chaque instant par une addition d'indigo réduit. Si l'indigo venait à s'oxyder dans la cuve par son exposition à l'air et par l'introduction de celui que les articles y entraînent mécaniquement ; on peut le réduire en ajoutant au bain de l'hydrosulfite et aussi de la chaux, si cela est nécessaire. Comme il n'existe pas dans le fond de cette cuve une accumulation de matière solide, comme dans la cuve à pastel, on peut employer des récipients d'une bien moindre profondeur.

Le teinturier apprend très-vite à conduire ces cuves; les opérations qu'elles nécessitent sont simples et très-faciles à régler ; et l'intelligence de leur pratique est loin, par conséquent, de demander un apprentissage comme dans le cas du procédé par fermentation.

OPINIONS DES TEINTURIERS SUR LA CUVE A L'HYDROSULFITE

Depuis l'année 1873, époque à laquelle on a commencé à faire usage de cette cuve dans le Yorkshire, les teinturiers en laine ont fait à son sujet des observations très-diveres. Les uns l'on abandonnée et les autres ont continué de s'en servir.

Les avantages qui militent en sa faveur sont : — qu'elle est facile à conduire ; qu'elle teint proprement les articles de laine anglaise ; qu'elle peut être employée également pour les bleus clairs et les bleus foncés ; qu'elle dispense des services d'untc inturier habile, au salaire élevé ; qu'elle est rapide.

Les inconvénients qui lui ont été attribués par ceux qui l'ont abandonnée sont : qu'elle est beaucoup plus coûteuse que la cuve au pastel ; qu'elle rend les articles plus épais à la main, bien qu'ils aient le même poids et la même teinture, sans que leur résistance soit augmentée, comme le prouve leur essai à la machine de Helden ; que la couleur qu'elle fournit n'est pas aussi bonne, car elle est un peu verte ; qu'elle exige un tiers de plus de fond rouge que la cuve au pastel : qu'elle détruit le duvet de la laine.

Toutefois, le plus grand reproche qu'on puisse lui faire, c'est d'être trop chère, et ce désavantage peut être considérablement diminué par la récupération de l'indigo qui se perd au lavage, et qu'on peut recueillir en faisant passer les articles dans un lait de chaux, avant cette opération. La chaux dissout l'indigo réduit qui n'a pas été fixé à la fibre. On peut faire disparaître la couleur verte en faisant passer les articles à travers de l'acide sulfurique très-étendu dans la machine à laver.

Le tableau suivant donne le coût d'une teinture en bleu foncé au moyen de la cuve à hydrosulfite ; il a été établi par un teinturier qui voulait bien employer ce système, mais qui recule devant son prix trop élevé. Son prix de revient comparé avec celui des matériaux qui entrent dans la cuve à pastel ne lui pas est favorable ; les frais de main-d'œuvre sont à peu près les mêmes dans les deux cas.

240 lbs. indigo à 5 sh., 6 d	66 sterl.	0 sh.	0 d.
1,978 lbs. bisulfite de soude à 1 d	8	4	10
195 lbs. zinc en poudre à 23 sh. le cwt. (quintal anglais)	2	0	1
30 lbs. terre à foulon	0	1	0
Chaux	Non indiqué.		
	76	5	11

PERCENTAGE DU COUT TOTAL

Indigo	86.84
Bisulfite de soude	10.62
Zinc en poudre	2.63
Terre à foulon	Rien.
Chaux	Non indiqué
	100.09

Draps teints avec les matériaux ci-dessus, 3,420 lbs., coût par lb. 5 4 (52 $^1/_2$ centimes).

Le prix des matières exigées pour réduire l'indigo s'élève à 13.25 pour 100 de la somme totale.

EXTRAITS D'INDIGO (CARMIN D'INDIGO)

On obtient des dérivés sulfuriques d'indigo en dissolvant l'indigo dans de l'acide sulfurique concentré, et même fumant. L'extrait, qui a une couleur pourpre, contient principalement de l'acide sulfopurpurique, $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2},So^{3}$; l'extrait bleu contient de l'acide sulfindigotique, $C^{8}H^{5}AzO,So^{3}$. La production de ces deux variétés dépend de la concentration de l'acide employé, de la température et de la durée du contact.

On peut faire l'acide ou *acide aigre* en ajoutant graduellement 2 livres d'indigo, bien pulvérisé à 12 livres d'acide du commerce superconcentré, et remuant sans interruption pendant l'addition. Le mélange est ensuite maintenu pendant deux jours à une température d'environ 60° centigrades. Une goutte du mélange jetée dans l'eau devra se dissoudre complétement. On verse le mélange dans l'eau et on peut en faire usage. On se servira pour ces préparations d'indigo de qualité supérieure et raffiné.

L'extrait *doux* se fait en neutralisant un extrait acide avec du carbonate de soude et de la chaux, substances auxquelles on ajoute aussi du sel. Les acides sulfopurpurique et sulfindigotique forment des sels de soude qui sont insolubles dans les solutions de sels alcalins; la matière colorante peut donc être précipitée, filtrée et lavée. Le procédé suivant donne un excellent extrait doux : ajouter graduellement 9 livres d'acide sulfurique superconcentré à une livre d'indigo de la meilleure qualité, réduit en poudre fine et tamisé, et bien remuer; laisser reposer pendant une semaine à une température de 15 à 22° centigrades; ajouter ensuite une solution de 10 livres de sel commun et 15 livres de cristaux de soude, puis $^1/_2$ livre de chaux pulvérisée; remuer parfaitement le mélange, jeter sur un filtre et laver avec une solution de sel jusqu'à ce que les eaux de lavage coulent à travers tout à fait incolores.

Pour faire l'extrait pourpre on emploie un tiers de plus d'acide et on ne laisse les substances en contact que fort peu de temps.

Ces teintures n'exigent pas de mordant pour la laine; elles opèrent mieux dans un bain acide, et le sulfate de soude qu'on y ajoute a l'avantage d'éclaircir le liquide et de produire de l'égalité dans la teinte.

On ne les emploie pas seules sur les lainages, mais elles entrent largement dans les couleurs composées des articles qui ne demandent aucun nettoyage après la teinture.

Ce ne sont donc pas des couleurs solides, et elles ne peuvent être comparées avec celles d'indigo, appliquées par la méthode des cuves, qui possèdent un degré de solidité qui leur vaut depuis longtemps une popularité méritée; elles résistent, en effet, sans s'altérer, à la chaleur et au froid, à l'éclat du soleil et à la pluie, aux acides et aux alcalis.

(La suite prochainement.)

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222.

Les composés du chrome.

Par le docteur Jul. Uppenkamp,
Préparateur au laboratoire de l'Université de Berlin.

Toutes les préparations de chrome se font avec le chromate de fer. Les autres minerais, comme le chromate de plomb, par exemple, peuvent avoir un grand intérêt scientifique, mais, au point de vue de l'industrie, ils sont sans importance.

État naturel. — Le chromate de fer se trouve dans presque tous les pays. Daubrée (1) énumère les gîtes suivants : Alt-Orsowa, dans le Banat, en Norvége, exportation de près de 160,000 kilogrammes par an pour Hambourg et la Hollande; les environs de Yekaterinebourg, le minerai se présente sous forme d'énormes blocs; la Grèce et plusieurs contrées d'Amérique. Il mentionne aussi le minerai de la Nouvelle-Calédonie, comme très riche en oxyde de chrome.

A ces sources, il convient d'ajouter les îles Shetland, où l'industrie puise de grandes quantités de chromate de fer.

Le chromate de fer se présente généralement sous forme de masses cristallines dures, d'une cassure imparfaitement conchoïde. Mais on le rencontre aussi à l'état de cristaux isolés, à Ile-à-Vaches, par exemple. Les cristaux appartiennent au système cubique, leur forme type est l'octaèdre.

L'aspect du minerai est variable, il est brillant à divers degrés depuis le reflet le plus léger jusqu'à l'éclat métallique; sa couleur noire varie depuis le noir du fer jusqu'à celui du goudron.

Le chromate de fer ne se trouve jamais dans des filons ni dans des gisements par couches étendues; il est toujours renfermé dans des nids cachés dans la roche.

Il est très-fréquemment mélangé de serpentine et des minéraux qui accompagnent cette dernière : les schistes talqueux et chloritiques.

Le chromate de fer du commerce renferme ordinairement de la silice, de l'alumine et de la magnésie.

Clouet (2), qui a exécuté toute une série d'analyses sur ce corps de provenances diverses, y a trouvé jusqu'à 43.40 pour 100 d'impureté formée par de la gangue. La proportion de protoxyde de fer variait de 18.18 à 48.46 pour 100, celle d'oxyde de chrome, de 31.48 à 58.00 pour 100.

Abstraction faite de la gangue dont il est mélangé, la composition du chromate de fer es toujours analogue à celle de la spinelle. Son oxyde de chrome peut être remplacé par un autre sesquioxyde, tel que le sesquioxyde de fer, l'alumine; et son protoxyde de fer par un oxyde semblable, la magnésie, par exemple.

Traitement. — Le chromate de fer, qui sert à obtenir toutes les préparations de chrome, est transformé d'abord dans ce but en chromate de potassium ou en chromate de calcium.

Dans son rapport sur l'exposition de Londres, A.-W. Hoffmann a décrit en détail les améliorations qui ont été introduites successivement dans cette opération (3).

A l'époque où le bichromate de potassium n'était employé que pour préparer le jaune de chrome, on l'obtenait par la calcination du chromate de fer avec du nitre, qui est une substance coûteuse. Mais, en 1820, Kœchlin introduisit le bichromate de potassium dans la teinture au rouge turc; cette application fut bientôt suivie d'un grand nombre d'autres dans diverses branches de l'industrie; la consommation du sel devint considérable; et comme sa préparation était relativement coûteuse, on s'ingénia à la modifier et à la perfectionner.

On remplaça d'abord le nitre par le carbonate de potasse, et l'on oxydait le chromate de fer dans un four spécial à l'aide de l'oxygène de l'air. Plus tard, Stromeyer, en Norvége, imagina d'ajouter au carbonate de potasse une certaine quantité de chaux. Ce fut là un progrès essentiel. En outre qu'on économisait ainsi de la potasse, l'oxydation était aussi rendue plus facile; car, par suite de l'addition de la chaux, le mélange prend une consistance de bouillie, ce qui permet d'en renouveler de temps à autre la surface et d'en présenter successivement toutes les parties à l'action de l'oxygène atmosphérique. En employant l'alcali seul, la masse devient complétement liquide, le chromate de fer tombe au fond et devient inaccessible à l'influence de l'air.

---

(1) Daubrée. Rapport du jury international. Paris, 1868, t. V, p. 186.

(2) Clouet *Annales de chimie et de physique* (4), t. XVI, p. 90; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIII, p. 33; *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 300.

(3) A. W. Hofmann. *Reports by the Juries*, 1863, p. 73-75.

Généralement, pour préparer le chromate de potasse, on procède de la manière suivante :

On calcine le minerai de chromate de fer, puis on le concasse, on le broie et on le mélange avec de la chaux et du carbonate de potasse. On fait sécher le mélange à 150 degrés et on l'expose ensuite, dans le four chauffé au rouge intense, à l'oxydation par l'air; on retourne souvent la masse de manière à en renouveler la surface. Le grillage achevé, on défourne, on laisse refroidir et on épuise la masse avec très-peu d'eau bouillante.

Si la lessive renferme en dissolution du chromate de calcium, on ajoute du carbonate de potasse, qui précipite la chaux à l'état de carbonate et forme du chromate de potassium qui se dissout.

On ajoute à la solution une quantité suffisante d'acide pour transformer le chromate en bichromate, qui souvent se dépose dans la solution sous forme de gros cristaux.

D'après une communication adressée à M. le professeur A.-W. Hoffmann, par M. Rowland Atcherley, quelques fabricants anglais suivent, dans la préparation du bichromate de potassium, la méthode que voici :

Le chromate de fer employé de préférence est celui de Turquie, qui renferme relativement beaucoup d'oxyde de chrome et très-peu d'oxyde de fer et de silice.

On écrase le minerai, on le broie dans des moulins horizontaux et on le passe à travers un tamis ayant quatre-vingts mailles par pouce carré. On mélange intimement la poudre fine avec de la chaux potassique dans des cylindres placés obliquement et animés d'un mouvement de rotation autour de leurs axes.

La chaux potassique se prépare sur les lieux mêmes au moyen de calcaire irlandais calciné et d'une solution de carbonate de potasse; les deux corps sont employés dans la proportion de 2 quintaux $^1/_4$ de solution pour 7 quintaux de chaux.

Il faut avoir soin que le carbonate de potasse que l'on emploie soit exempt de chlorure, dont la présence serait nuisible à la cristallisation du bichromate. Le calcaire doit renfermer peu de silice et être complétement exempt de sodium et de magnésium.

La chaux potassique bien préparée est complétement sèche. On la mêle à 4 quintaux $^1/_2$ de chromate de fer qui, comme on vient de le dire, a été préalablement pulvérisé et passé au tamis.

Le poids de ce mélange constitue la charge pour le premier grillage.

Le four à flamme dont on se sert a une base plate de 9 pieds de longueur sur 6 de largeur. La distance entre la voûte et la base est de 2 pieds 6 pouces, mais elle se rétrécit graduellement, et n'est plus que de 18 pouces au niveau des tuyaux de décharge. Des jets de vapeur abattent la flamme du foyer vers cette base. Au-dessus de la base se trouvent, pratiquées dans le four, deux portes en argile réfractaire.

Par ces ouvertures on introduit la charge. On l'étend en une couche de 2 pouces d'épaisseur environ sur la moitié de la base qui est la plus rapprochée du foyer.

On ne commence l'opération que lorsque le four est déjà chaud. Il faut éviter un tirage trop énergique; le feu ne doit pas crépiter; de plus, il est nécessaire que le mélange soit attaqué par une flamme oxydante.

La température du grillage est le rouge intense. Tous les quarts d'heure on retourne la masse avec un instrument en forme de charrue, pour présenter une nouvelle surface à la flamme.

Au bout de deux heures, l'ouvrier ramène la masse peu à peu sur l'autre moitié de la base du four; sur la première, devenue vide, on remet du mélange frais et l'on continue à retourner la masse de quart d'heure en quart d'heure. Bien conduit, le grillage est achevé au bout de quatre heures.

La quantité d'oxyde de chrome transformée en acide chromique ne serait pas inférieure aux 90 pour 100 de l'oxyde contenu dans le minerai. Le produit du grillage est d'une couleur jaune verdâtre. Dans sa masse sont disséminés des noyaux durs, dont la cassure est d'un jaune intense et qui sont composés de potassium, de chromate de calcium, de chaux libre, de silicate de potassium et d'oxyde de fer.

Après le refroidissement, on broie grossièrement toute la masse, on la distribue ensuite dans des vases de dissolution et on ajoute une solution de sulfate de potasse saturée à chaud.

Le chromate de calcium est décomposé, et il se forme du chromate de potassium et du sulfate de calcium. Les vases où s'opère la dissolution sont disposés de telle sorte, que la solution de sulfate de potasse, après avoir coulé le long de l'un de ces vases, se répand ensuite sur la surface du vase suivant : on obtient ainsi une solution de chromate de potasse très-concentrée. On l'abandonne encore au repos dans des vases profonds, où elle laisse déposer le reste de sulfate de potassium qu'elle pouvait encore tenir en suspension. Après cette clarification, on porte la liqueur dans les vases *de transformation*, dont l'intérieur est garni de plomb. On ajoute une quantité suffisante d'acide sulfurique anglais étendu de deux volumes d'eau, et on laisse refroidir.

Une solution de chromate saturée à 16 degrés, renfermant à peu près 1 partie de sel sur 2 parties d'eau, tandis que le bichromate exige, pour sa dissolution, 10 parties d'eau, il faut nécessairement que, dans le traitement par l'acide sulfurique, d'une solution de chromate saturée, les trois quarts environ du bichromate formé soient précipités après le refroidissement.

On recueille ce précipité et on le fait recristalliser. Les eaux-mères renferment du sulfate de potasse, on les utilise en les faisant absorber par le produit du grillage suivant :

Le bichromate de potassium cristallise le mieux, à l'état d'une solution de 1.120 de densité, placée dans des vases profonds en fer. On suspend des fils dans le liquide et on maintient la température à 21 degrés.

Booth (1) calcine le chromate de fer avec du charbon pour réduire à l'état métallique le fer combiné à l'oxygène; il extrait ensuite le métal par l'acide sulfurique. Il reste de l'oxyde de chrome poreux, que l'on transforme en chromate de calcium de la manière ordinaire. Le procédé de Booth a été breveté. En outre qu'il fournit comme produit secondaire du vitriol de fer, il offre encore cet avantage que l'oxygène de l'air est utilisé en totalité à la transformation de l'oxyde de chrome en acide chromique, tandis qu'en présence du protoxyde de fer, une partie d'oxygène est absorbée par la production de peroxyde. L'état très-divisé de l'oxyde de chrome est aussi un avantage, car c'est celui qui se prête le mieux aux réactions chimiques; la suroxydation de l'oxyde de chrome en est plus rapide et plus complète.

Thilghmann (2) mélange le chromate de fer finement pulvérisé avec de la craie et du sel marin ou du chlorure de calcium; il traite le mélange dans une cornue fortement chauffée, par l'air et la vapeur d'eau surchauffée; il obtient ainsi du chromate de sodium ou de potassium, d'après la réaction suivante :

$$Cr^2O^3 + 4KCl + 2H^2O + 3O = 2K^2CrO^4 + 4HCl$$

Le même chimiste produit aussi du chromate de potassium par la calcination d'un mélange de chromate de fer avec de la chaux et du feldspath.

Jacquelain (3) mélange le chromate de fer avec de la craie, et calcine le tout sur la sole d'un four à flamme en renouvelant fréquemment la surface. Il se forme du chromate de calcium; on le change par l'acide sulfurique en bichromate, que l'on convertit ensuite en sel de potassium par double décomposition. Les avantages de ce procédé consistent d'abord en ce qu'il rend le travail moins pénible, la masse pouvant être plus facilement retournée dans le four; ensuite il n'y a pas de perte d'alcali, dont, dans d'autres procédés, on perd souvent jusqu'à 9 et 10 pour 100; enfin, les fours s'usent moins par l'emploi de la chaux seule que par la potasse.

F.-O. Ward (4) préconise d'ajouter du spath fluor au mélange employé dans le procédé

---

(1) Booth. *London Journal of Arts*, 1853, p. 432; *Dingler's Journal*, t. CXXXI, p. 137; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 373.

(2) *Repert. of patent. invent.*, 1847, p. 155 et 160; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CVI, p. 201; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 373.

(3) Jacquelin. *Moniteur industriel*, 1847, n° 1182; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CVI, p. 405, et t. CXXXI, p. 136; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 373.

(4) F. V. *Ward. Mech. Mag.*, 1865, t. IV, p. 332; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 239; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 377.

ordinaire. La réaction alors aurait lieu à une plus basse température et s'achèverait plus rapidement; on économiserait ainsi du combustible et on ne détériorerait pas le four; de plus, avec une basse température, il n'y a pas de perte d'alcali.

Le procédé Ward s'applique aussi bien au procédé ancien, dans lequel on emploie comme moyen d'oxydation le salpêtre, qu'aux méthodes nouvelles de chromatisation où l'on suroxyde l'oxyde de chrome par l'oxygène atmosphérique pour combiner ensuite l'acide chromique formé au moyen d'un alcali ou d'une terre alcaline.

La modification Ward s'applique également au procédé Booth.

On peut aussi oxyder le chromate de fer par un procédé qui avait été indiqué par Tilghmann, il y a longtemps déjà, et qui consiste à mélanger le minerai avec de la craie et de la chaux, et à le traiter ensuite de la manière ordinaire.

Schwarz (1), qui a étudié l'action du sulfate de potassium dans ce procédé, a démontré, par des expériences, que l'addition de ce sel n'a pas pour effet de faciliter le grillage, lequel s'effectue aussi bien en vertu de la seule affinité de la chaux; mais il aiderait plutôt à la dissolution du chromate de calcium calciné, qui, sans l'emploi du sulfate de potassium, se dissout difficilement. En présence du sulfate de potassium, on pouvait ainsi extraire, sans difficulté, de la masse calcinée le chromate de potassium formé pendant la réaction.

J. Stevenson et T. Carville (2), préparent d'abord du chromate de sodium. Ils calcinent le chromate de fer pulvérisé avec de la chaux ou de la magnésie et de la soude caustique, qui peut être remplacée par le carbonate ou le nitrate de sodium. En lessivant la masse, on obtient une solution de chromate de sodium, qui renferme un peu de chaux et de magnésie, on précipite ces impuretés en ajoutant du carbonate de sodium. On mélange la solution du chromate de sodium ainsi purifié, avec de l'acide chlorhydrique, de manière à former du bichromate et du chlorure de sodium, que l'on sépare par cristallisation. Au moyen du chlorure de potassium, le sel de sodium peut être transformé en sel de potassium correspondant.

Dans ces derniers temps, Alex. Gow (3) s'est fait breveter, en Angleterre, un procédé qui n'est pas tout à fait neuf et qui, en outre, est décrit dans le brevet d'une manière fort obscure D'après cette description, on emploierait :

1° Du carbonate de calcium, au lieu de chaux;

2° Un carbonate double de sodium et de potassium;

3° Une combinaison de sulfate de potassium et de carbonate de baryum.

Le bichromate de potassium n'est préparé que dans quelques fabriques seulement, parmi lesquelles il faut citer, au premier rang, la vieille fabrique de F. White, à Glasgow, qui, pour cette spécialité, est la première sur les marchés du monde entier.

D'après un article publié par Persoz (4), qui l'a emprunté à la *Musterzeitung*, i existait, en 1868, en tout six fabriques qui produisaient environ 60,000 quintaux par an. La production de la fabrique de J. White, à Glasgow, fournissait à elle seule 18 à 24,000 quintaux. Des six fabriques, deux se trouvaient en Écosse, les quatre autres étaient réparties entre la France, la Norvége, la Russie (Kasan et Ural) et l'Amérique. Mais, dans cette énumération, on a omis une fabrique autrichienne (F. Gosleth), qui a obtenu une récompense à l'exposition de Londres (5).

Dans l'article de la *Musterzeïtung*, il est dit que ; par l'effet de la rivalité des deux fabriques écossaises, le prix du bichromate, qui auparavant était de 5 à 7 silbergros $^1/_2$, est tombé à

---

(1) H. Schwarz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVIII, p. 157; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 248.

(2) J. Stevenson et T. Carville. *Bulletin Société Chimique*, 1873, t. XIX, n° 12, p. 575; *Wagner's Jahresbericht*, 1875, p. 404.

(3) Alex. Gow. *Chem. News*, 1874, t. XXXIX, n° 756, p. 231; *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 334. et 496.

(4) Persoz, *Moniteur scientifique*, 1868, p. 376; *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 334.

(5) Rapport du professeur A. W. Hofmann.

3 silbergros $^{5}/_{4}$ (silbergros = 12 centimes $^{1}/_{2}$). Depuis, le prix du bichromate a augmenté considérablement; il subit, d'ailleurs, de grandes variations.

Tout récemment, la maison de Londres Wilkin et Clark a fait l'acquisition des mines de chromate de fer (1) de Plavischevitza, à la frontière militaire du Banat, et elle y a établi une fabrique.

Avec le bichromate de potassium on prépare toutes les combinaisons du chrome.

Bichromate d'ammonium. — On a essayé de supprimer l'usage du bichromate de potassium en lui substituant le sel d'ammonium correspondant. Poussier (2), à Argenteuil, près Paris, prépara, en 1867, le sel ammoniacal sur une grande échelle, au même prix que le sel de potassium. Il produisait, par une seule opération, 800 kilogrammes. A prix égal, le sel d'ammonium aurait bien vite remplacé celui de potassium; car, renfermant plus d'acide chromique, il est beaucoup plus avantageux. Mais, d'après une communication de Dollfus, les prix paraissent avoir bientôt changé au désavantage du sel ammoniacal. Dès 1867, il fallait payer ce sel deux fois plus cher. Dans ces conditions, le bichromate d'ammonium ne pourrait plus guère être employé que pour préparer l'alun de chrome et d'ammoniaque, parce qu'il est trois fois plus soluble que le sel de potassium. Il y aurait aussi avantage à s'en servir pour obtenir de l'oxyde de chrome pur; il suffirait, pour cela, de chauffer simplement le sel.

Chromates de plomb. — La première combinaison qui ait été obtenue sur une grande échelle est le jaune de chrome, qui est encore aujourd'hui le sel le plus important de l'acide chromique. Outre le jaune de chrome, on prépare encore le rouge et l'orangé. Ces trois couleurs sont des combinaisons de chrome avec le plomb. Le jaune est un sel neutre, le rouge un sel basique, et l'orangé un mélange des deux.

Le jaune de chrome s'obtient ordinairement en ajoutant à une solution de bichromate de potassium une solution d'acétate de plomb légèrement acidulée d'acide acétique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité.

D'après Liebig (3), le sulfate de plomb qui se forme en grandes quantités, comme produit secondaire, dans la préparation des mordants acétiques pour l'impression des indiennes, donnerait un jaune du chrome clair, par la digestion avec une solution chaude de bichromate de potassium.

Habich (4) conseille de préparer deux combinaisons doubles de chromate et de sulfate de plomb, ayant pour formules :

$$\text{I} \qquad PbCrO^4 + PbSo^4,$$

$$\text{II} \qquad PbCrO^4 + 2PbSo^4.$$

La première de ces combinaisons se formerait en ajoutant à la solution de bichromate de potassium une quantité convenable d'acide sulfurique, et en précipitant avec une solution de plomb. Le précipité, séparé par le filtre, augmenterait considérablement de volume et constituerait, après la dessiccation, une couleur jaune citron très-tendre et d'une grande beauté.

J. Fanzoy (5) indique une préparation de jaune de chrome, qui tient beaucoup des procédés de Liebig et de Habich. Il transforme de la litharge en chlorure de plomb, au moyen du sel marin et de l'eau. En acidulant ensuite avec de l'acide nitrique et en traitant par une solution d'alun, il fait passer le chlorure en sulfate. Puis il ajoute, à froid et par filets minces, de la solution de bichromate de potasse, en agitant constamment; il se forme instantanément un beau jaune de chrome clair.

(1) *Zeitschrift für Zündwaarenfabrication*, 1872, décembre, n° 9; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 406.
(2) Poussier, *Moniteur scientifique*, 1862, p. 405, et 1867, p. 317; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 290.
(3) Liebig, *Magazin für Pharmacie*, 1831, p. 258; *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 117.
(4) Habich, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXL, p. 122; *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 149.
(5) Fanzoy, *Stamm's illustr. Wochenscrift*, 1863, p. 156; *Dingler's Journal*, t. CLXIX, p. 156.

Suivant Dullo (1) il faudrait, pour précipiter avec du bichromate de potassium, employer le nitrate de potasse au lieu de l'acétate. Par des raisons encore insuffisamment connues, lorsqu'on se sert de l'acétate, le jaune de chrome, au bout d'un temps plus ou moins long, prend une teinte orangée qui, à ce qu'il paraît, ne se produit pas si l'on fait usage du nitrate, et en versant la solution de ce sel dans le bichromate, de manière à laisser un léger excès de ce dernier.

Dullo réserve la question théorique qui se présente au sujet de cette réaction, à savoir : Dans l'emploi d'un acétate, l'acétate de potassium, formé en même temps et incomplètement entrainé par le lavage, favorise-t-il, par son contact intime avec l'acide chromique facilement réductible, la formation lente de composés basiques, en donnant lieu à la production de carbonate de potassium; ou l'acétate de plomb forme-t-il avec le chromate de plomb des sels doubles, qui peu à peu deviennent basiques au contact de l'air; ou enfin, le plus léger excès d'acétate de plomb suffit-il par lui-même pour modifier lentement le ton de la couleur?

M. Faudel (2), qui dernièrement à fait des recherches sur la cause du changement de couleur que l'on observe souvent dans le jaune de chrome, conseille de préparer ce jaune par une méthode qu'il a trouvée indiquée dans le *Traité de la fabrication des couleurs* de Gentlé (3). Cette méthode diffère peu du procédé Habich.

On dissout 10 parties d'acétate de plomb dans 10 parties environ d'eau chaude, puis, lorsque la dissolution s'est effectuée, on étend avec dix parties d'eau froide. On fait de même une solution chaude de 2 parties de bichromate de potassium dans 10 parties d'eau; on y ajoute 1 ou 2 parties d'acide sulfurique anglais concentré, d'une densité de 1,084, et on étend avec 10 parties d'eau (froide). Les deux solutions étant refroidies (leur refroidissement est une condition essentielle), on verse la seconde dans la première et l'on agite vivement. Il se forme un précipité jaune clair, couleur magnifique, dont le ton n'est altéré que par l'emploi de substances avides d'eau, comme le chlorure de calcium ou le chlorure de zinc. Même trop chauffée, la couleur ne change pas, et si quelque modification se produit, elle disparaît par le refroidissement.

Le rouge de chrome s'obtient au moyen du jaune, en lui retirant la moitié de son acide chromique.

D'après des indications plus anciennes, on prépare ce rouge en introduisant du jaune de chrome pur dans du nitre en fusion. Après refroidissement et lessivage, on obtient une couleur rouge formée de particules cristallines brillantes.

On prépare le rouge de chrome par voie humide, en traitant une solution d'acétate de plomb par une solution de bichromate de potassium, à laquelle on a ajouté une quantité déterminée d'hydrate de potasse.

Fanzoy (4) recommande de mélanger une solution concentrée de bichromate de potassium avec du chlorure de plomb, obtenu par sa méthode pour le jaune de chrome décrite ci-dessus, et de bien agiter le mélange. Au bout de vingt-quatre heures, on a le plus beau rouge de chrome.

Pour l'obtention d'un beau rouge de chrome, il est essentiel, d'après Habich (5), de favoriser la cristallisation. Selon lui, les diverses nuances, depuis le rouge de cinabre le plus foncé jusqu'à la couleur terne du minium, ne diffèrent que par la grandeur des cristaux. En réduisant les rouges de chrome des nuances les plus diverses en une poudre d'une ténuité uniforme, tous fournissent un produit également sombre; la couleur brillante qui rivalise avec le cinabre a disparu. Il importe donc d'éloigner tout ce qui peut entraver la cristallisation.

---

(1) Dullo, *Deutsche illustr. Gewerbezeitung*, 1865, p. 272; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 317.

(2) M. Faudel, *Centralblatt für Papierfabrikation*, 1874, p. 86; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIV, p. 449; *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 936.

(3) Brunswick, 1860, p. 188.

(4) Fanzoy, *loc. cit.*

(5) G. E. Habrch, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXL, p. 112; *Wagner's Jahresbericht*, 1856, page 151.

L'orangé de chrome du commerce se prépare soit en mêlant du rouge de chrome avec de l'orangé, soit en traitant le jaune de chrome par un lait de chaux, soit en précipitant de l'acétate de plomb par du bichromate de potassium, et en ajoutant de la potasse en quantité insuffisante pour produire le rouge.

Fanzoy (1) veut faire préparer cette couleur avec le chlorure de plomb obtenu par sa méthode, en le traitant par l'acide nitrique et par une solution de carbonate de sodium au lieu de l'alun employé pour le jaune, et en précipitant ensuite par le bichromate de potassium.

Faudel (2), dans un article additionnel à sa recherche sur le jaune de chrome, a donné aussi une recette pour préparer l'orangé. On obtient, selon lui, un jaune de chrome avec une nuance d'orangé, en opérant comme il suit :

On dissout, d'une part, 10 parties d'acétate de plomb dans 10 parties d'eau chaude, et d'autre part, dans un second vase, 3.8 parties de bichromate de potassium dans 10 parties d'eau chaude; à cette seconde solution, on ajoute avec précaution 3.6 parties de carbonate de soude cristallisé, puis, lorsque tout ce sel s'est dissous, on verse la seconde solution dans la première, en agitant à mesure, et l'on fait bouillir le tout pendant une demi-heure.

On prépare encore l'orangé au moyen d'acétate de plomb et de litharge, mais ce procédé ne vaut pas le précédent. C'est que la litharge ne se dissout qu'avec difficulté et très-lentement dans l'acétate de plomb, et on ne sait jamais d'une manière précise si la solution est complète ni à quel moment elle s'achève.

Cependant, si l'on rend basique l'acétate de plomb au moyen d'une solution de soude, et si ensuite on précipite par du bichromate de potasse, on obtient très-promptement des couleurs éclatantes et couvrant bien.

On peut produire un bel orangé de la manière suivante :

On dissout, à chaud, 10 parties d'acétate de plomb dans 5 parties d'eau, on y ajoute 13.5 parties de lessive sodique de 1.082 de densité ou contenant 6 pour 100 de soude, et on verse ensuite une solution de :

	Bichromate de potassium	2.3 parties
dans :		
	Eau chaude	2.0 —
	Lessive	8.0 —

et l'on fait bouillir le tout.

On obtient l'orangé encore plus intense que le précédent, en faisant bouillir un mélange des solutions suivantes :

1°	Acétate de plomb	10.0 patties.
	Eau	5.0 —
	Lessive sodique	18.0 —
2°	Bichromate de potassium	1.9 —
	Eau	1.5 —
	Lessive	6.6 —

Les divers procédés de Faudel pour préparer l'orangé, qui reposent sur l'emploi de la lessive de soude, ne sont évidemment que des modifications non essentielles de l'ancienne méthode de Dulong.

Faudel donne une recette semblable pour obtenir un très-beau rouge.

On mêle ensemble une solution de 10 parties d'acétate de plomb dans 5 parties d'eau et 14 de lessive de soude, et une solution de 2.3 parties de bichromate de potassium dans 2 parties d'eau et 8 parties de lessive. Pour cette préparation comme pour celle de l'orangé, la lessive a toujours une densité de 1.082.

Chromate de fer. — V. Kletzinski (3) a proposé d'employer ce sel comme une nouvelle

---

(1) Fanzoy, *loc. cit.*

(2) Faudel, *loc. cit.*

(3) V. Kletzinski, *Jahrbuch für Pharm.*, t. XXXVIII, p. 290; *Dingler's Journal*, t. CCVII, p. 83; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 404.

couleur. Lorsqu'on mélange du chlorure de fer neutre, en dissolution dans l'eau, avec une solution de bichromate de potassium saturée à chaud, et que l'on chauffe longtemps, il se sépare un précipité d'un jaune vif qui, soigneusement lavé, ne renferme que de l'acide chromique, de l'oxyde de fer et de l'eau, et est exempt de chlore et de potassium. Ce précipité est un chromate de fer basique, d'une composition définie, qui peut trouver usage comme couleur exempte de plomb et inaltérable à la lumière; au dire de l'inventeur, ce jaune peut servir comme couleur d'aquarelle (gomme ou colle) et comme couleur à l'huile très-siccative; il serait aussi d'un excellent usage comme badigeon au verre soluble, parce que finement trituré avec ce verre, il fournit un enduit siccatif et durcissant comme du ciment, et parfaitement imperméable. En mélange avec l'outremer, cette couleur donne un beau vert qui est également d'un très-bon usage comme couleur au verre soluble.

Sa formation a lieu en vertu des réactions suivantes :

483 parties de chlorure de fer, contenant 1.325 parties de chlorure de fer anhydre, exigent, pour leur décomposition complète, 1.473 parties de bichromate de potasse. Après l'ébullition prolongée du mélange des solutions aqueuses, il se sépare 378 parties de chromate de fer basique ou *sidérine;* 90 parties d'eau de cristallisation du chlorure de fer sont mises en liberté, et il se forme 1.049 parties de chlorochromate de potassium, qui reste en dissolution dans l'eau avec 389 parties de chromate de potassium. La réaction s'effectuerait donc d'après l'équation :

$$Fe^2Cl^6,6H^2O + 5K^2Cr^2O^7 = Fe^2O^3,2CrO^2,H^2O + 5H^2O + 3K^2Cr^2O^6Cl^2 + 2K^2CrO^4.$$

Acide chromique. — Outre les chromates, on emploie aussi dans l'industrie l'acide chromique libre. Parmi ses usages, il faut citer avant tout celui d'agent de réduction.

Le vieux procédé de Fritzche (1) pour préparer l'acide chromique, a été, sous beaucoup de rapports, développé et amélioré. Le procédé de Fritzche consistait à décomposer une solution de bichromate de potassium saturée à une température modérée, par 1 fois $^1/_2$ son volume d'acide sulfurique anglais. Comme les cristaux ainsi obtenus s'agglutinent facilement, Schafarik (2) les fait fondre dans une coupe de platine et, aussitôt que l'acide chromique s'est solidifié, il décante la partie liquide.

E. Zettnow (3) a introduit un perfectionnement important dans cette préparation, en ce sens qu'avec moins de réactif il obtient un rendement plus grand et un produit plus pur.

On chauffe, jusqu'à dissolution, 300 grammes de bichromate de potassium en morceaux avec 500 centimètres cubes d'eau et 420 centimètres cubes d'acide sulfurique anglais. Après dix ou douze heures, le bisulfate de potassium est complétement formé et précipité en cristaux; on sépare les eaux-mères, on laisse égoutter les cristaux pendant une ou deux heures, et on les lave dans 10 à 12 centimètres cubes d'eau. Cela fait, on chauffe la solution d'acide chromique à 80 ou 90 degrés, on la traite par 150 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis on y verse de l'eau petit à petit jusqu'à ce que l'acide précipité en flocons rouges, se redissolve de nouveau et forme un liquide clair. On évapore cette solution jusqu'à l'apparition d'une pellicule de cristaux. On laisse alors refroidir et l'on obtient la première cristallisation. L'évaporation des eaux-mères en fournit une seconde et une troisième. On laisse égoutter les cristaux sur un filtre, puis on les presse entre des briques. Au bout de douze à vingt-quatre heures, on a l'acide chromique en poudre et parfaitement sec. On le met dans une coupe de porcelaine, on l'arrose avec 50 centimètres cubes d'acide nitrique pur d'une densité de 1.46, et l'on agite avec une baguette de verre, jusqu'à ce que la masse soit uniformément humide. On la porte alors, avec une cuillère en corne, sur une brique neuve.

Après douze heures, on essaye un échantillon de cet acide chromique. S'il n'est pas encore entièrement affranchi d'acide sulfurique et de potasse, il suffit de le traiter de nouveau par 25 centimètres cubes d'acide nitrique pour éloigner toute trace de ces éléments étrangers.

---

(1) Fritzsche, *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, t. VI, 1840, p. 181; *Ann. Chem. Pharm.*, t. XXXVI, page 112.

(2) Schafarik, *Wien. Akad. Ber.* t. XLVII (2 Absh.), p. 258.

(3) Zettnow, *Poggend. Ann.*, t. CCIX, p. 471; *Dingler's Journal*, t. CCII, p. 264.

Pour chasser l'acide nitrique adhérent, on chauffe l'acide chromique au bain-marie, dans une coupe de porcelaine; on commence par chauffer légèrement et en agitant d'une manière continue, puis on élève graduellement la température jusqu'à ce que les cristaux paraissent complétement secs et n'adhèrent pas entre eux, on cesse de chauffer lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses et qu'on ne perçoit plus d'odeur d'ammoniaque.

Dans ce procédé, 300 grammes de bichromate de potassium donnent :

186gr. d'acide chromique brut = 91.2 pour 100.
175gr. d'acide, exempt d'acide sulfurique et de potasse, mais contenant de l'acide nitrique.
172gr. d'acide chromique pur et sec = 84.3 pour 100.

On prépare encore l'acide chromique en décomposant par l'acide sulfurique des chromates dont la base forme avec cet acide un sel insoluble; on sépare la solution par le filtre et on évapore. On emploie, dans ce but, le chromate de plomb ou le chromate de baryum. Lorsqu'on fait usage de ce dernier sel, que Kuhlmann (1) avait proposé il y a vingt ans déjà, on ajoute sa quantité équivalente d'acide sulfurique. Le sel n'est cependant pas décomposé en totalité, et le précipité de sulfate de baryum est si fortement coloré en jaune par le chromate non décomposé, qu'on peut le vendre dans le commerce comme du jaune de baryte.

H. Schwarz (2) a écrit, dans ces derniers temps, sur la décomposition des chromates de baryum et de plomb par l'acide sulfurique. Relativement au chromate de baryum, il confirme l'opinion de Kuhlmann qu'une quantité équivalente d'acide sulfurique est insuffisante pour le décomposer; quant au chromate de plomb, il n'a pu le décomposer complétement, même avec le triple de la quantité d'acide calculée.

Duvillier décompose le chromate de baryum par un excès d'acide nitrique à la température de l'ébullition (3). Le nitrate de baryum, presque insoluble, se précipite à l'état cristallisé, et il reste de l'acide chromique, que l'on purifie en le soumettant d'abord à une épuration répétée, et en le traitant ensuite par la quantité nécessaire d'acide sulfurique faible.

On fait réagir pendant dix minutes à la température de l'ébullition :

Chromate de baryum	100	parties
Eau................................	100	—
Acide nitrique d'une densité de 1.38........	140	—

On commence par verser de l'eau sur le chromate de baryum, de manière à former une sorte de bouillie, ensuite on ajoute l'acide nitrique. Il importe de procéder dans cet ordre; en agissant autrement, la décomposition s'effectuerait moins bien; le nitrate de baryum solide retiendrait dans sa masse du chromate non décomposé.

A la liqueur qui se colore en rouge, on ajoute 200 volumes d'eau et l'on fait bouillir de nouveau pendant dix minutes. Le liquide étant abandonné au repos, il s'y dépose très-vite des cristaux de nitrate de baryum.

Après le refroidissement, les eaux-mères contiennent 4 parties de nitrate de baryum sur 100 parties de matière soluble. On les décante et on les évapore de manière à réduire leur volume à celui environ de la quantité d'acide employée.

Pendant cette opération, la plus grande partie du nitrate de baryum en dissolution dans le liquide se précipite et, par le refroidissement, on obtient de l'acide chromique qui ne renferme plus que 0.5 pour 100 de nitrate de baryum.

Pour chasser le reste d'acide nitrique, on évapore la liqueur presque à siccité; à plusieurs reprises on ajoute de l'eau et on évapore jusqu'à ce qu'un bouchon humecté d'ammoniaque, présenté à la masse, ne produise plus de vapeurs blanches. L'acide chromique, suffisamment

(1) Kuhlmann, *Compte-rendu*, t. XLVII, p. 677; *Dingler's Polytechniches Journal*, t. CL, p. 372; *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 240.

(2) H. Schwarz, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 31; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, page 290.

(3) Duvillier, *Compte-rendu*, t. LXV, p. 711; *Wagn.*, 1873, p. 402.

concentré, cristallise en croûtes noires. L'acide obtenu ainsi, dans l'espace de quelques heures, est d'une pureté suffisante pour la plupart des usages.

Si l'on veut l'avoir d'une pureté absolue, on n'a qu'à précipiter la baryte restée en dissolution par une quantité convenable d'acide sulfurique, à la température de l'eau bouillante.

Ce procédé a, sur tous ceux que nous avons décrits, l'avantage d'extraire très-rapidement l'acide chromique du chromate de baryum, et de fournir cet acide dans un état très-pur.

Suivant Jacquemin (1), on peut employer l'acide chromique libre dans la teinture; malgré son grand pouvoir oxydant, il peut être fixé sur la laine et la soie. La fibre, colorée en jaune, peut attirer encore d'autres matières colorantes, ce qui permet de produire des nuances variées. Les matières colorantes qui peuvent être fixées, dans ce cas, sont : les couleurs d'aniline, l'alizarine, l'orseille, le bois jaune, le bois de Brésil et la matière colorante du vin rouge. La cochenille n'est pas absorbée.

Oxyde de chrome. — En outre de l'acide chromique et de ses sels, on fait aussi usage dans l'industrie de l'oxyde de chrome. On l'emploie soit anhydre, soit hydraté, ou sous la forme de quelques-uns de ses sels neutres ou basiques.

L'oxyde anhydre se prépare d'une manière très-simple. On chauffe fortement le bichromate de potassium, tant qu'il se dégage de l'oxygène. Le sel se divise en chromate neutre et en oxyde cristallisé; on employait beaucoup cet oxyde, il y a quelque temps, pour polir les métaux et pour recouvrir les cuirs à rasoir, mais son usage est devenu plus rare depuis l'apparition dans le commerce de l'émeri Naxos, qui est meilleur marché et qui ne renferme pas de particules tranchantes.

Dans le mode de préparation que nous venons d'indiquer, la moitié seulement de l'acide chromique est transformée en oxyde. Pour le transformer en totalité, une ancienne prescription consiste à ajouter, avant la calcination, une quantité déterminée de soufre.

E. Dietrich (2), dans l'examen qu'il a fait de toutes les données qui ont été fournies relativement au rapport entre le soufre et le bichromate de potassium, a trouvé que les meilleurs résultats correspondent à la proportion de 5 parties de bichromate pour 1 partie de soufre. Il est préférable de se servir de bichromate exempt de fer, car, pendant la calcination avec le soufre, le fer se transforme en sulfure qui communique à l'oxyde de chrome une couleur vert-noir sale. Il est facile d'enlever le sulfure de fer en le faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique faible; mais une partie de l'oxyde de chrome se dissout en même temps; c'est pourquoi il est préférable d'exclure de la préparation les bichromates ferrugineux.

Par le procédé Dietrich, on obtient, avec 5 parties de bichromate, $2 \frac{1}{2}$ à $2 \frac{3}{4}$ parties d'oxyde de chrome pur, c'est-à-dire tel qu'on l'emploie dans la peinture sur porcelaine.

L'oxyde de chrome destiné à cet usage se prépare aussi par la calcination d'un chromate d'ammoniaque, d'après divers procédés de Merz, de Boëttger, etc.

Nous mentionnerons encore le procédé suivant, bien qu'il soit peu usité, étant trop coûteux. Il consiste à calciner un sous-chromate de mercure. Il donne un oxyde très-beau et très-pur et, par conséquent, éminemment propre à la céramique fine.

On vient de voir quelle est la valeur au point de vue industriel de l'oxyde de chrome anhydre. Certains de ses hydrates et de ses sels basiques ont une importance beaucoup plus grande. On en fait un grand usage, comme couleurs vertes, dans l'indiennerie et dans la peinture. La principale, parmi ces couleurs, est le *vert de Guignet*, dont la découverte a fait tant de bruit et a donné lieu à de si nombreuses imitations.

Ce vert a été découvert par Pannetier et Binet, mais ces inventeurs ont pendant longtemps tenu leur procédé secret et ne produisaient la couleur que par petites quantités. En 1859, après de longues recherches, Guignet trouva la composition de ce vert et entreprit la fabrication en grand après s'être fait breveter le procédé.

---

(1) Jacquemin, *Compte-rendu*, t. LXXIX, p. 523 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 899; *Ber. de Chem. Ges.* 1874, p.

(2) E. Dietrich, *Aayer. Kunst-u Gewerbebl.*, 1866, p. 549; *Dingler's Polytechniches Journat*, t. CLXXXI, p. 255; *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 273.

Le procédé Guignet est celui-ci : on chauffe lentement au rouge du bichromate de potassium avec de l'acide chromique cristallisé, et on lessive la masse refroidie dans l'eau. Le résidu vert, desséché, est livré au commerce.

Shipton (1) a examiné différentes sortes de ce vert, provenant de la fabrique de Kestner, à Thann; il y a trouvé, en moyenne :

Oxyde de chorme	76.47	pour 100
Eau	12.43	—
Acide chromique	12.10	—

D'après ces analyses, le vert de Guignet paraît être un chromate basique d'hydrate d'oxyde de chrome.

Scheurer-Kestner (2) a fait des recherches intéressantes sur la nature du vert de Guignet. Il a montré que la présence d'acide borique dans le produit n'est pas une condition essentielle. Il est parvenu, par des détours, il est vrai, à retirer à la couleur tout son acide borique; il obtint ainsi un oxyde de la formule $2\,Cr^2O^3, 3\,H^2O$, dont toutes les propriétés étaient identiques à celles de la couleur qui renferme de l'acide borique.

D'après les expériences de Scheurer-Kestner, pendant la fusion du mélange de bichromate de potassium et d'acide borique, il se forme d'abord un borate anhydre, qui, mis au contact de l'eau, se décompose ensuite avec dégagement de chaleur. La réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$16\,(H^3BoO^3) + K^2Cr^2O^7 = Cr^2(Bo^4O^7)^3 + K^2Bo^4O^7 + 24\,H^2O + 3\,O$$

D'après d'autres recherches de Scheurer-Kestner, un alcali n'est pas indispensable pour la formation du vert de Guignet. On peut, au lieu de bichromate, employer l'acide chromique et même l'oxyde de chrome hydraté. Le produit qu'on obtient est toujours identique au vert de Guignet. Le borate d'oxyde de chrome qui se forme, se décompose au contact de l'eau en hydrate et en acide borique libre (ce qui a lieu également pour les borates de fer et d'alumine). La fonction de l'alcali du bichromate de potassium consiste uniquement, en se combinant à l'acide borique, à favoriser la fusion de la masse.

A l'exposition universelle de Londres, à côté de beaux échantillons de vert de Guignet, préparés par Kestner à Thann, figurait un vert de Meyer, d'Augsbourg, sous le nom de vert de Mittler. Mais, d'après le rapport de A.-W. Hofmann, ce produit est identique au vert de Guignet.

Le débit considérable que trouve dans le commerce le vert de Guignet en provoqua de nombreuses imitations.

Le vert d'Arnaudon (3) s'obtient en mélangeant intimement 128 parties phosphate d'ammonium neutre cristallisé, avec 149 parties bichromate de potassium, et en chauffant le mélange à 170 ou 180 degrés. Il se dégage de la vapeur d'eau, de l'azote et un peu d'ammoniaque échappée à la réaction. Après le refroidissement on dissout la masse dans l'eau et l'on a une belle couleur verte, qui probablement est un pyrophosphate ou un métaphosphate basique d'oxyde de chrome.

Le vert de Matthieu-Plessy (4) renferme également, outre l'oxyde de chrome, de l'acide phosphorique et des quantités variables de phosphate de calcium. On le prépare, en dissolvant 1 kilogramme de bichromate de potassium et 3 kilogrammes de phosphate de calcium dans 10 litres d'eau bouillante, et en ajoutant $1^k.250$ de cassonade. Au bout de quelques minutes, il se produit un vif dégagement de gaz, que l'on modère en écumant ce liquide. Au bout de vingt-quatre heures, la couleur verte s'est déposée; on la purifie en décantant et en lavant. On obtient $2^k.500$ de couleur dans une seule opération.

(1) A. W. Hofmann, *Reports by the juries*, 1863, p. 75.

(2) Scheurer-Kestner, *Bulletin de la Soc. Chim.*, 1865, p. 23; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 386; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 380.

(3) Arnaudon, *Technologiste*, 1859, p. 522.

(4) M. Plessy, *Répertoire de chimie appliquée*, 1862, p. 453; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 336.

G. Köthe (1) a fait des recherches sur ce vert, à l'occasion d'un prix offert par la Société polytechnique de Carlsruhe pour un travail snr ce sujet. La question à traiter était ainsi formulée :

« La recette que donne Matthieu-Plessy pour la production d'un vert de chrome n'est pas claire. Préciser ses indications, et rechercher si, à l'aide des matières employées par lui, on peut obtenir une couleur verte d'une composition simple et, s'il se peut, exprimable par une formule chimique. »

La recette de Plessy n'est pas claire, parce qu'il ne dit pas ce qu'il désigne par phosphate de calcium. Köthe conclut, après les expériences qn'il a faites sur la matière, que par phosphate de calcium il faut entendre une solution de phosphate de calcium dans l'acide chlorhydrique, et qu'il faut prendre de cette solution une quantité suffisante, pour que tout l'oxyde de chrome puisse se combiner à l'acide phosphorique. La couleur obtenue dans ces conditions n'a pas une composition constante; elle est formée d'un mélange variable de phosphate de chrome avec du phosphate de calcium, et parfois aussi elle contient du phosphate de potassium et de l'hydrate d'oxyde de chrome. Il n'existe pas de rapports moléculaires simples entre les sels qui constituent la couleur.

Le vert clair le plus vif s'obtient, comme on l'a déjà dit, lorsqu'on fait en sorte que tout l'oxyde de chrome se combine avec l'acide phosphorique. Lorsque l'acide phosphorique est tiré du sel de calcium, la couleur renferme toujours une quantité notable de phosphate de calcium.

On a cherché à obtenir un produit d'une coloration plus intense, en remplaçant, dans le mélange ordinaire, la solution de phosphate par une solution d'acide phosphorique.

Lorsque, après la réduction de l'acide chromique, on chauffa le mélange de bichromate de potassium, de sucre et d'acide phosphorique, il se prit en une gelée qui, après dessiccation, formait une masse d'un vert noir. On fit dissoudre cette gelée dans un peu d'acide chlorhydrique, et on additionna la solution de carbonate de potassium ou de calcium; il se forma alors pendant que le liquide avait encore une réaction acide, des précipités qu'on reconnut être une combinaison insoluble dans l'eau de phosphate de chrome avec du phosphate de potassium ou de calcium. Köthe doit étudier de plus près ces combinaisons.

G. Schnitzer (2) prépare un vert de chrome en dissolvant 15 parties de bichromate de potassium dans l'eau de cristallisation de 36 parties phosphate de sodium en fusion, et en ajoutant en même temps 6 parties d'acide tartrique ou 14 parties de sel de Seignette. Il se produit une vive effervescence, et il se forme une couleur qui est d'abord jaune, mais qui finit par devenir verte.

Casthelaz et Leune (3) préparent, exclusivement par voie humide, un vert « d'une couleur plus riche et plus pure que celui de Guignet. » Ils précipitent l'oxyde de chrome très-lentement. Ils ajoutent, a la solution verte de chrome, des hydrates insolubles ou peu solubles, des carbonates métalliques hydratés, des sulfures métalliques ou autres composés d'acides faibles. L'action est lente, progressive et donne des résultats très-constants.

On obtiendrait des résultats analogues, en plongeant dans la solution chromique faiblement acidulée, des métaux : qui peuvent se combiner avec l'acide du sel de chrome, tels que le fer et le cuivre par exemple.

Si, pour précipiter l'oxyde de chrome, on se sert de corps qui forment, avec l'acide du chromate employé, des composés insolubles, la couleur du produit sera nécessairement modifiée par son mélange avec ces composés.

Le nouveau vert de Casthelaz et Leune présente les avantages suivants :

1° Préparation peu coûteuse (tous les sels de chrome peuvent être employés, résidus de

---

(1) G. Kothe, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIV, p. 59; *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 469.

(2) Schnitzer, *Deusche Industriez.*, 1862, n° 28; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 375; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 235.

(3) Casthelaz et Leune. *Bull. Soc. chim.*, 1868, p. 170; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 429 *Wagner's Jahresbericht*, 1868. Nous croyons nous rappeler que ce vert n'a jamais existé. Dr Q.

la fabrication du violet d'aniline, de l'aldéhyde, etc., qui peuvent ainsi trouver facilement une application utile);

2° Beauté de la couleur;

3° La propriété de bien couvrir;

4° Innocuité absolue.

R. Wagner (1), dans ses *Jahresberichte*, dit que, d'après une notice qui lui est parvenue, on prépare un vert de chrome, en employant l'acide arsénique, au lieu de l'acide borique et de l'acide phosphorique. Le produit serait d'une couleur plus intense que celle du vert de Guignet. Cette couleur évidemment ne jouit plus de l'innocuité qui constituait l'avantage si considérable du vert de chrome sur celui de Schweinfurt.

R. Wagner (2) nous apprend encore que J. Dingler a exposé à Vienne un nouveau vert, qui serait formé d'un mélange de phosphate de chrome et de calcium. Wagner l'appelle provisoirement *vert Dingler*. D'après cette courte notice, on ne peut savoir si cette couleur est différente du vert de Matthieu-Plessy.

Sels d'oxyde de chrome. — Il nous reste encore à parler de quelques sels d'oxyde de chrome, qui sont d'un usage fréquent dans l'industrie.

Le *chlorure* de chrome est une belle couleur violette qu'on emploie dans la fabrication des papiers de couleur. Wöhler (3) l'a obtenu en procédant comme pour le chlorure de silicium, c'est-à-dire en chauffant un mélange d'oxyde de chrome et de charbon dans un courant de chlore.

Brunner (4) le prépare, en formant d'abord du sulfure de chrome qu'il transforme ensuite au moyen du chlore en chlorure de chrome et en chlorure de soufre volatil.

D'après le procédé de J. Serena (5), on dirige, sur de l'oxyde de chrome impur chauffé au rouge, un courant de chlore sec, saturé de vapeur de sulfure de carbone. La réaction est la suivante :

$$Cr^2O^3 + 3\,CS^2 + 6\,Cl = Cr^2Cl^2 + 3\,CO + 6\,S.$$

D'après un autre procédé, qui est d'un intérêt plus scientifique qu'industriel, Serena fait réagir, sur l'oxyde de chrome, des vapeurs de chloroforme. La réaction a lieu en vertu de l'équation :

$$Cr^2O^3 + 3\,CHCl^3 = Cr^2Cl^6 + 3\,CO + 3\,HCl.$$

Il existe un *alun* de chrome. On l'emploie comme mordant dans la teinture; en mélange avec du sel marin, il sert à préparer le cuir chromé; il sert aussi à rendre insoluble la colle et la gomme, et à préparer des étoffes de laine imperméables. Pour ce dernier usage, on employait autrefois l'acétate de chrome que l'on obtenait en décomposant le chromate de plomb par l'acétate de ce métal.

L'alun de chrome se prépare ordinairement au moyen d'une solution de bichromate de potassium, à laquelle on ajoute la quantité nécessaire d'acide sulfurique, et que l'on réduit ensuite en chauffant avec de l'alcool, du sulfure de carbone ou de l'acide sulfureux.

Dans ce procédé, il est difficile de reconnaître la réaction finale; souvent aussi la matière s'échauffe trop, ce qui l'empêche de cristalliser.

Pour prévenir cet inconvénient, Lidegg réduit le bichromate de potassium en ajoutant de l'acide sulfurique, et en traitant ensuite par l'acide oxalique. La réaction a lieu à la température ordinaire, et elle est terminée quand il ne se produit plus de bulles d'acide carbonique. Abstraction faite de l'eau de cristallisation, la réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$K^2Cr^2O^7 + 3\,H^2C^2O^4 + 4\,H^2SO^4 = K^2Cr^2(SO^4)^4 + 6\,CO^2 + 7\,H^2O.$$

---

(1) R. Wagner, *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 352.
(2) R. Wagner, *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 405.
(3) Wohler, *Annales de Chem. Pharm.*, t. CXI, p. 230.
(4) Brunner, *Dingler's Polytechsniches Journal*, t. CLXIX, p. 356.
(5) F. Serena, *Moniteur scientifique*, 1870, p. 249, *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 249.

Un procédé indiqué par Chaudet permet de simplifier l'emploi comme mordant des sels d'oxyde de chrome. On mordance avec du bichromate de potasse, et, sur la fibre, on réduit l'acide chromique par l'acide sulfureux, etc., puis on lave et l'on teint. Les couleurs obtenues de cette manière sont identiques à celles pour lesquelles les sels d'oxyde de chrome sont employés directement.

Aventurine de chrome. — Pour terminer, nous dirons quelques mots sur l'aventurine de chrome. C'est un verre coloré en jaune foncé, dans la masse duquel sont disséminées des paillettes brillantes d'un vert clair, formées par de l'oxyde de chrome précipité. Excepté le mode de coloration, ce verre offre la plus grande analogie avec l'aventurine vénitienne ordinaire.

La découverte de l'aventurine n'est pas très-récente. Dès 1849, A. Wachter a formulé une recette pour préparer un vernis de porcelaine, dans lequel se trouvaient des paillettes d'oxyde de chrome précipité. Plus tard, J. Pelouze a décrit un procédé pour obtenir l'aventurine de chrome à l'état de masses vitrées compactes.

A la composition ordinaire pour verre blanc, on ajoute une quantité très-précise de bichromate de potassium. D'après les recherches de l'inventeur, il faut 40 parties de bichromate pour une composition vitrée de :

Sable	250	parties.
Carbonate de sodium à 90 pour 100	100	—
Carbonate de calcium	5	—

Avec moins de bichromate, ou on n'obtient pas du tout de cristaux d'oxyde de chrome, ou on n'en obtient que fort peu. S'il y a plus de bichromate, le verre est encombré d'une masse démesurée de cristaux, ce qui en diminue l'éclat et la beauté.

Des recherches de Pelouze, on peut conclure que l'aventurine de chrome ne se forme que s'il y a un excès d'oxyde de chrome insuffisant pour qu'il puisse se combiner avec la silice. Dans ce cas, cet excès d'oxyde est précipité à l'état cristallin.

Déjà à l'exposition universelle de Paris, on voyait de beaux échantillons d'aventurine de chrome, provenant des verreries de Saint-Gobain.

Dans ces fabriques, on prépare une composition vitrée selon la formule de Pelouse. On fond le mélange dans les creusets ordinaires. Quand la masse est devenne liquide, on la brasse, car le sel de chrome surnage à la surface de la liqueur. La réaction terminée, on verse le verre sur une plaque métallique. Il est rempli de paillettes vertes, mais il est très-fragile. On sépare les meilleurs morceaux et on les soumet à une fusion prolongée; on obtient alors une masse qui peut être traitée comme le verre ordinaire.

Cependant, comme les paillettes vertes s'accumulent à la surface du verre en plus grande quantité que dans son intérieur, il faut, en taillant ou polissant le verre, avoir soin d'enlever le moins possible de surface, car le verre est plus beau si les paillettes y sont plus nombreuses.

Le bas prix exceptionnel auquel on peut préparer l'aventurine de chrome permet d'en faire fréquent usage, notamment pour les applications décoratives. Dans une enceinte fortement éclairée, elle produit des reflets brillants du plus grand effet. Étant beaucoup plus dure que le verre à vitres ordinaire et que l'aventurine vénitienne, l'aventurine de chrome convient aussi mieux que ce dernier pour les objets de la bijouterie.

La potasse.

Par le docteur H. Gruneberg, à Kalk (près Cologne).

Il n'y a pas encore beaucoup plus de vingt ans, toute la potasse du commerce était préparée avec de la cendre de bois et, en général, de végétaux renfermant de la potasse. Les steppes de Kazan, la Boukovine, les bois de la Bohême et les forêts vierges du Canada étaient les principaux lieux de production de cette substance indispensable pour certaines industries.

Le prix élevé des matières premières, la destruction des bois qui les fournissaient, et enfin la situation lointaine de ces lieux de production rendaient la potasse fort coûteuse et de plus en plus rare.

Mais le temps est passé depuis longtemps où l'on préparait même les savons durs à l'aide de la potasse, en formant d'abord un savon de potasse et en décomposant ensuite, et désalifiant, par le sel marin; depuis longtemps déjà la potasse est, pour les savons durs, remplacée par la soude, qui, depuis l'introduction du procédé Leblanc, devient de plus en plus meilleur marché; la soude est employée dans la fabrication du verre, et elle est même devenue accessible aux ménagères pour le lavage du linge domestique.

Un petit nombre d'industries seulement: la fabrication des savons mous, du ferrocyanate de potasse et du verre de cristal ne peuvent pas se passer de la potasse.

Cependant, les bois s'éclaircissant de plus en plus, il a fallu songer à pouvoir tirer la potasse d'autres sources; diverses fabrications nouvelles se sont ainsi formées que l'on peut réunir en trois catégories distinctes, lesquelles, chose curieuse, appartiennent aux trois règnes de la nature : plantes, animaux et minéraux. On fabrique, en effet, la potasse : 1° avec du charbon de mélasse de betterave; 2° avec le suint de la laine de mouton; 3° avec du sulfate de potassium, et, plus généralement, avec la gangue potassifère des salines de Stassfurt.

Parmi ces trois modes de fabrication, celui au moyen du charbon de mélasse est le plus ancien. Il est originaire du nord de la France, où la culture de la betterave et la fabrication du sucre de cette plante sont extraordinairement développées. Robert de Massy, à Rocourt, semble avoir été un des premiers qui aient inauguré cette nouvelle industrie. La méthode de la fabrication a été décrite en détail dans le rapport sur la partie chimique de l'Exposition de Londres de 1862, par l'excellent et savant industriel M. F. Kuhlmann (1). Voici les traits principaux du procédé :

Le charbon de mélasse est une masse noire et poreuse, composée en moyenne de :

Carbonate de potassium..................	30 à 35	pour 100
Carbonate de sodium	18 à 20	—
Chlorure de potassium..................	18 à 22	—
Sulfure de potassium	6 à 08	—
Substances insolubles, etc	28 à 15	—

Ce charbon est soumis à un lessivage méthodique dans de l'eau chaude. Les lessives obtenues marquent 30 à 35° Baumé; par l'évaporation fractionnée, elles abandonnent d'abord du sulfate de potassium et ensuite du carbonate de potassium. Dans les lessives partiellement évaporées et séparées du sulfate de potasse, il cristallise d'abord, pendant le refroidissement, du chlorure de potassium, mélangé de 10 à 12 pour 100 de sulfate; la lessive étant concentrée davantage et la soude formée étant retirée du vase, il se sépare, après l'abaissement suffisant de la température, un mélange salin formé de carbonate de potassium et de carbonte de sodium, auxquels sont mêlées de petites quantités de chlorure et de sulfate de potassium. Ce dernier sel est reporté dans les premières solutions venant du lessivage du charbon, et il part de nouveau dans la séparation des sels.

On affranchit le chlorure de potassium *cristallisé* des sels qui lui adhèrent en lavant avec une petite quantité d'eau froide. On purifie le carbonate de soude de la potasse et du chlorure de potassium entraîné en l'arrosant avec une solution chaude de soude pure; on obtient ainsi un sel qui, après le grillage, contient généralement 95 pour 100 de carbonate de soude.

Le produit des dernières lessives constitue, après dessiccation et grillage, une potasse qui renferme, en moyenne :

82 à 84	pour 100	Carbonate de potassium.
7	—	Soude.
3	—	Chlorure de potassium.
4	—	Sulfate de potassium.
2	—	Eau, matière insoluble.

(1) B. W. Hofmann, *Reports by the Juries*, p. 55.

En continuant à traiter les dernières lessives potassiques, en les concentrant très-fortement par la chaleur, en enlevant la soude précipitée pendant cette opération, en laissant refroidir et en évaporant de nouveau, on peut élever la teneur de la potasse à 10 pour 100 de carbonate de potassium.

On fabrique la potasse de charbon de mélasse dans le nord de la France, ainsi qu'on l'a dit; on en produit aussi en Belgique, dans la Moravie, dans la Saxe, la Poméranie, le Brandebourg et dans les provinces rhénanes.

D'après une estimation sommaire, la production totale de tous les pays mentionnés s'élèverait actuellement à 12 millions de kilogrammes d'une potasse de 80 à 84 pour 100. Cette production est en rapport avec le développement de la culture de la betterave dans les divers pays entre lesquels elle se répartit à peu près comme suit :

Nord de la France	64	pour 100
Allemagne	24	—
Belgique	4	—
Autriche	8	—

La fabrication de la potasse, au moyen du suint, est de date récente.

Maumené et Rogelet, à Reims, ont apporté les premiers échantillons de ce produit intéressant à l'Exposition de Londres de 1862. La cendre du suint de la laine s'obtient de la manière suivante (1) :

Les toisons non lavées sont épuisées méthodiquement dans un appareil semblable à celui de Shank pour le lessivage de la soude; lorsque les lessives marquent 30° Baumé, on les évapore à siccité; on fait fondre le résidu et on le carbonise dans des cornues de fer. Il se développe des produits ammoniacaux et des carbures d'hydrogène gazeux; ces derniers, convenablement purifiés, constituent un excellent moyen d'éclairage. Le résidu charbonneux que l'on retire des cornues est réduit en cendre dans des fourneaux à réverbère; il présente alors, en moyenne, la composition suivante :

Carbonate de potassium	30.09	pour 100
Carbonate de sodium	1.95	—
Chlorure de potassium	8.95	—
Sulfure de potassium	15.12	—

Il se laisse facilement purifier, et, pour cette purification, l'on suit le même procédé que pour le charbon de mélasse; seulement ici l'opération présente moins de difficulté, parce que la quantité de soude que contient la cendre est si faible qu'il n'est pas besoin de la séparer.

La potasse ainsi obtenue renferme :

Carbonate de potassium	72.53	pour 100
Carbonate de sodium	4.14	—
Chlorure de potassium	6.34	—
Sulfate de potassium	5.91	—
Eau, matières insolubles	10.08	—

Elle se place à côté des meilleures potasses fournies par le charbon de mélasse.

D'après une communication de MM. les professeurs docteurs Landolt et Stahlschmidt (2) qui, sur la proposition du gouvernement prussien, avaient été chargés d'arrêter les meilleures dispositions pour la mise en œuvre des lessives de suint, dans les établissements de Mehler, à Verviers, de G. Fernau et Comp., à Bruges, ainsi que dans les fabriques de Verrotte, à Liége, on emploie pour l'évaporation des lessives et la calcination des fours particuliers avec lesquels fonctionnent simultanément des exhausteurs.

Le bassin d'évaporation de ces fours est divisé en deux parties par une cloison qui la traverse, vers son milieu, dans toute sa largeur, et qui descend jusqu'à 10 centimètres au-dessous du niveau du liquide. L'exhausteur, placé à l'extrémité du four opposée à celle du foyer, aspire les gaz de la combustion au-dessous de la cloison et par conséquent leur fait traverser

(1) A. W. Hofmann, *Reports by the Juries*, p. 42.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXV, p. 3.

la masse liquide, disposition qui, à ce qu'il paraît, fait économiser considérablement de combustible. Lorsque la lessive a été évaporée dans ce four à consistance sirupeuse, on la fait écouler dans un autre four contigu, et on l'y calcine. Les gaz inflammables qui se développent vers la fin de cette opération, s'enflamment; à ce moment on interrompt la communication du four avec sa cheminée, et on dirige les gaz dans le premier four où ils contribuent à activer l'évaporation. Lorsque la calcination est terminée, on porte la masse incandescente dans un réservoir en maçonnerie où elle demeure pendant trois semaines, temps pendant lequel elle s'éteint complétement. La potasse brute ainsi obtenue est en partie employée mélangée avec d'autre potasse, pour le linge, et en partie soumise au raffinage.

Le rendement en suint est relativement considérable. De 100 parties en poids de laines ordinaires, on retire environ 15 parties du produit calciné dont on vient de parler, lequel fournit le tiers de son poids de potasse ; de sorte que celle-ci forme les 5 pour 100 du poids de la laine.

D'après les notices de Balard (1) sur la potasse de suint, MM. Maumené et Rogelet produisaient en 1867, dans leurs fabriques de Reims et d'Elbeuf, 150 tonnes ou 150,000 kilogrammes de potasse pure. Mais les laineries de Reims, Elbeuf et Louviers pourraient, si toutes les eaux de lavage étaient utilisées, fournir 1,167 ou 1,167,000 de potasse.

En dehors de Reims et d'Elbeuf, il y a des fabriques de cendre de suint à Roubaix. Anvers, et, comme on l'a déjà dit, à Bruges, Verviers et Liége. En Allemagne, Hartmann et Hauers, à Hanovre, ont commencé, dans deux établissements, à fabriquer de la potasse avec du suint.

Une combinaison indiquée par Paul Havrez (2) pourrait rendre réellement avantageuse la fabrication de la potasse au moyen du suint (3). P. Havrez propose notamment de préparer avec le suint desséché du ferrocyanate de potasse. Il se fonde, en cela, sur ce que le suint renferme des matières organiques azotées.

On augmenterait la quantité de ces matières en ajoutant, pour chaque 100 kilogrammes de suint, 50 kilogrammes de matières azotées animales : résidus de cuir, corne, etc. La potasse obtenue de la masse fondue renferme 17.3 pour 100 de cyanure de potassium, correspondant à 19 pour 100 de ferrocyanate de potasse. C'est là un beau résultat, si on le compare au rendement des fabriques de ferrocyanate, dans lesquelles, de 1.000 kilogrammes de potasse fondus avec 100 kilogrammes de débris organiques, on retire 16 pour 100 de ferrocyanate ; avec une *autre* potasse, 50 kilogrammes de débris animaux donneraient dans la fabrication ordinaire 8 kilogrammes de ferrocyanate; ici ils donnent 19 kilogrammes, c'est-à-dire 11 kilogrammes de plus, qui, par conséquent, sont dus aux éléments azotés du suint. Ces 11 kilogrammes de ferrocyanate, préparés par la voie ordinaire, auraient exigé 70 kilogrammes de matières animales, représentant une valeur d'environ 7 francs : donc c'est 7 francs qu'on économise par l'emploi de 100 kilogrammes de suint ; de plus, la fabrication tire en outre un grand profit de la chaleur dégagée par la combustion de la graisse du suint. Malheureusement, la potasse contenue dans le suint ne peut être utilisée que là où une industrie lainière très-développée donne lieu à l'établissement de grands ateliers de lavage ; or, la plus grande partie des laines est mise en œuvre par la petite industrie, dont les caux de lavage ne pourraient être utilisées à ce profit (4).

La fabrication de la potasse par le *sulfate de potassium*, d'après le procédé Leblanc, qui n'est pas, comme la précédente, limitée par l'abondance des matières premières, a pu acquérir un plus grand développement. Cette fabrication est également de date récente. F. Kuhlmann dit, dans le rapport de 1862 (5), sur la partie chimique de l'Exposition, que dans ce procédé

---

(1) Balard, *Rapport du Jury international*, par Michel Chevalier. Paris, 1868, p. 105.

(2) Havrez, *Moniteur scientifique*, 1870, p. 120; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 110.

(3) Comp. l'article sur les composés du cyanogène, par M. E. Meyer, dans ce Rapport.

(4) Kamrodt Fleck, *Fabrikation chemischer Producte von thierschen Abfællen*. Brunswig, cher Vieweg, p. 62, 1862.

(5) A. W. Hafmann, *Reports by the Juries*, p. 56.

on emploie en partie le sulfate de potassium obtenu comme produit secondaire dans le raffinage du charbon de mélasse.

En Allemagne, cette fabrication a été introduite en 1861 par l'auteur (1). Ici aussi, la fabrication a été stimulée par le sulfate de potassium obtenu du charbon de mélasse et qui pourrait difficilement être vendu, à cause des composés de cyanogène qu'il renferme. Pendant longtemps la matière première de la fabrication était constituée par ce sulfate et par celui des savonneries voisines qui emploient de la cendre de Russie. A l'origine, on s'est heurté contre certaines difficultés provenant de ce que la volatilité des sels de potassium est plus grande que celle des sels de sodium correspondants ; ces pertes, vu le prix élevé des sels de potasse, étaient évidemment beaucoup plus sensibles que dans la fabrication de soude ; et il fallait, en outre, tenir compte de ce que, dans la fabrication de la potasse d'après le procédé Leblanc, on ne peut séparer d'eaux-mères ; les combinaisons sulfurées qui, dans la fabrication de la soude, sont retirées des eaux-mères, il faut ici les retirer directement des lessives. On a fini cependant par obtenir de bons résultats à l'aide de la carbonisation des lessives, et, dès lors, cette méthode de fabrication prit très-rapidement une grande extension. Les matières premières tirées des sources dont on vient de parler devinrent bientôt insuffisantes, et il a fallu en chercher de nouvelles.

L'idée se présenta naturellement de préparer le sulfate de potasse au moyen du chlorure de potassium et du sulfate de magnésie (kiésérite) qui se trouvent l'un à côté de l'autre dans les mines de Stassfurt; en faisant réagir ensemble ces deux composés, on croyait pouvoir transporter l'acide sulfurique du second sur le potassium du premier. De nombreux essais ont été faits dans cette direction; ils conduisaient toujours à des sulfates doubles de potassium et de magnésium. Par des purifications répétées on arrivait à décomposer partiellement ce sel et à obtenir des produits de plus en plus riches en sel de potassium, les résultats cependant étaient loin d'être satisfaisants. Le but qu'on s'était proposé finit pourtant par être atteint, en 1862, par l'auteur, en ajoutant 1 molécule de chlorure de potassium au sel double formé de molécules égales de sulfate de potasse et de sulfate de magnésie.

Voici les traits principaux de ce procédé qui a eu à traverser des phases diverses et pour le perfectionnement duquel la compagnie stassfurtoise a fait de grands sacrifices (2) :

I. — Formation d'un sel double composé de sulfate de potassium et de sulfate de sodium, par la réaction d'une solution chaude de sulfate de magnésium (kiésérite) sur du chlorure de potassium, d'après l'équation suivante :

$$3KCl + 2MgSO^4 = MgSO^4.K^2SO^4 + KCl,MgCl^2.$$

II. — Décomposition du sulfate double, en faisant réagir sa solution chaude sur du chlorure de potassium, ou en faisant macérer le sel non dissous dans une solution froide de chlorure de potassium ; la réaction est celle-ci :

$$K^2SO^4.MgSO^4 + 3KCl = 2K^2SO^4 + KCl.MgCl^2.$$

III. — Décomposition de la carnallite artificielle formée ($KCl.MgCl^2$), par raffinage ou par macération dans l'eau froide.

Avec 3 molécules de chlorure de potassium et 1 molécule de sulfate de magnésium, on obtenait, comme produit final, 1 molécule de sulfate de potassium, 1 molécule de chlorure de magnésium et 1 molécule de chlorure de potassium.

Le chlorure de potassium régénéré rentrant de nouveau dans le circuit de l'opération, le chlorure de magnésium seul était éliminé. Ce dernier sel nuisait considérablement à la décomposition rapide et exacte des sels en réaction. Balard (1) avait rencontré des difficultés semblables dans la décomposition du chlorure de sodium par le sulfate de magnésie qui s'effectue à froid ; ici également le chlorure de magnésium qui se forme complique d'une manière fâcheuse la marche de la réaction.

---

(1) Vorster et Grüneberg, à Kalk près Cologne.
(2) Comparer aussi pour ces réactions l'article du docteur A. Frank dans ce rapport.
(3) A. W. Hofmann, *Reports by the Juries*, p. 31.

Le sulfate de potassium préparé par le procédé qu'on vient de décrire s'obtenait à l'état de farine cristalline très-ténue et était d'une pureté parfaite. Il fournissait une potasse également très-pure par sa transformation d'après le procédé Leblanc. Malheureusement le prix élevé du chlorure de potassium, joint aux pertes considérables de ce sel pendant la transformation, rendait cette méthode trop coûteuse, en comparaison avec la décomposition du chlorure de potassium par l'acide sulfurique. D'ailleurs, partout où l'acide sulfurique est bon marché et où l'acide chlorhydrique peut se vendre facilement et bien, comme cela a lieu dans les environs de Stassfurt, en raison de l'industrie sucrière très-développée dans cette contrée, on donnera toujours la préférence à la décomposition du chlorure par l'acide sulfurique. C'est pourquoi le premier procédé fut d'abord sacrifié au second. Plus tard, il fut repris, peut-être avec des modifications, par deux fabriques, celle de Andrea et Grüneberg à Stettin, et celle de Wünsche et Gœring, à Léopoldshall ; dans cette dernière, cependant, il est actuellement abandonné.

Pour la transformation par l'acide sulfurique, il est surtout bon d'employer le chlorure de potassium provenant de la raffinerie du charbon de mélasse, qui est assez pur de soude et qui renferme déjà 10 à 12 pour 100 de sulfate de potassium. Ajoutons que, parmi les matières premières pour la fabrication de la potasse, il faut compter aussi le sulfate de potassium que l'on retire de la cendre des varechs dans la préparation de l'iode.

Dans la fabrication de la soude, on recherche des matières premières très-pures ; le carbonate de calcium doit être aussi pur que possible, et le charbon entièrement exempt de cendre ; car les matières étrangères, formant avec l'alcali des composés insolubles, diminuent d'autant le rendement en soude. Ces conditions, exigées par la soude, doivent être observées plus rigousement encore dans la fabrication de la potasse, où les pertes subies représentent des valeurs beaucoup plus grandes. C'est pourquoi le charbon de réduction est soumis à un lavage préalable.

La fusion du sulfate de potassium avec de la chaux et du charbon s'exécute comme dans le procédé Leblanc, par la soude ; il est surtout nécessaire d'empêcher que la température, dans l'espace où s'opère la fusion soit trop élevée. Le lessivage, la carbonisation et l'évaporation des lessives, la séparation du sulfate non décomposé, pendant l'évaporation et la calcination du produit final, sont des opérations connues. Lorsque le charbon est très-riche en azote, comme l'est, par exemple, le charbon anglais du Sunderland, il se forme, pendant la fusion, du ferrocyanate jaune de potasse ; avec le charbon anglais, en particulier, ce sel se forme en si grande quantité que son extraction devient lucrative.

Le ferrocyanate de potasse se sépare, en même temps que le sulfate de potasse non décomposé, lorsque la lessive carbonisée est évaporée à 50° Baumé ; il peut être extrait du liquide par le lessivage avec de l'eau chaude. En le faisant cristalliser deux fois, on obtient un beau produit de commerce, duquel on retire environ 1 pour 100 de la potasse obtenue dans la fabrication. L'établissement de MM. Andrea et Grüneberg et la fabrique de Pommerensdorf obtiennent de cette manière du ferrocyanate de potasse comme produit secondaire ; c'est dans la première des deux fabriques que l'on s'est d'abord occupé de cette production. — Lorsqu'on emploie du charbon de Westphalie ou de Silésie, il se forme peu de ferrocyanate, de sorte que son extraction ne saurait être entreprise utilement (1).

La richesse en azote plus ou moins grande des diverses sortes de charbon se montre aussi dans leur emploi à la fabrication du gaz d'éclairage ; l'expérience montre que le charbon à gaz anglais fournit des combinaisons ammoniacales en quantité beaucoup plus grande que le charbon westphalien ou silésien.

La potasse préparée avec le sulfate de potassium est très-pure ; elle contient, en moyenne, 92 à 93 pour 100 de carbonate de potassium et, comme impuretés, 2 à 3 pour cent de soude, 2 pour 100 de chlorure de potassium, et 1 à 2 pour 100 de sulfate de potassium. Cette pureté lui donne une grande supériorité sur la potasse russe qui ne renferme que 68 à 70 pour 100 de carbonate de potassium.

---

(1) Comparer dans ce Rapport l'article du docteur Meyer sur les composés du cyanogène.

Le tableau suivant, indiquant la composition des principales sortes des potasses du commerce, donnera peut-être une idée plus exacte des différentes qualités de ces dernières.

PROVENANCE DE LA POTASSE.	QUALITÉ	CARBONATE ET HYDRATE DE POTASSIUM CALCULÉS COMME CARBONATE DE POTASSUM	CARBONATE DE SOUDE	SULFATE DE POTASSIUM	CHLORURE DE POTASSIUM	AUTEUR DES ANALYSES
Potasse américaine.....	1	104.4	1.4	4.0	2.0	F. Mayer.
— —	2	71.2	8.2	16.1	3.6	Le même.
Perlasse américaine....	—	71.3	2.3	14.3	3.6	Payen.
Potasse toscane........	—	74.1	3.0	13.4	0.9	Le même.
— illyrienne	—	80.3	0.0	1.2	9.5	H. Grüneberg.
— russe	—	69.6	3.0	14.1	2.0	Payen.
— de Transylvanie.	—	81.2	6.8	6.4	0.6	H. Grüneberg.
— hongroise	—	44.6	18.1	30.0	7.3	Le même.
— gallicienne	—	46.9	3.6	29.9	11.1	Le même.
— française de betterave	1	90.3	2.5	2.8	3.4	Le même.
— française de betterave	2	80.1	12.6	2.5	3.4	Dénimal.
— allemande......	1	92.2	2.4	1.4	2.9	H. Grüneberg.
— —	2	84.9	8.2	2.8	3.5	Le même.
— de suint..	—	72.5	4.1	5.9	6.3	Le même.

La faible dose de phosphate de potassium de quelques potasses, notamment de la potasse de betterave, a été comprise dans leur teneur en carbonate de potassium.

On peut évaluer d'une manière approximative la production actuelle, en Allemagne, de potasse forte, d'après le procédé Leblanc, à 7,250,000 kilogrammes. Il n'est pas douteux que cette potasse jointe à celle de betterave ne supplante de plus en plus la potasse russe. En Russie, depuis la suppression du servage, les frais de fabrication de la potasse va toujours en augmentant et, dans la même mesure, la production diminue de plus en plus, ainsi qu'on peut le voir par la liste suivante qui montre l'exportation par les ports russes dans ces dix dernières années :

EXPORTATION DE POTASSE DE RUSSIE DE 1864 à 1873

1864.............	672.184	poids	=	11.010.910	kilogrammes.
1865.............	599.273	—	=	9.816.570	—
1866.............	549.518	—	=	9.001.544	—
1867.............	582.680	—	=	9.544.764	—
1868..	533.667	—	=	8.741.892	—
1869.............	479.698	—	=	7.857.835	—
1870.............	588.197	—	=	6.635.137	—
1871.............	488.330	—	=	7.999.236	—
1872.............	340.003	—	=	5.569.392	—
1873.............	338.208	—	=	5.540.035	—
Total	5.171.758	—	=	84.717.315	—
Moyenne annuelle.	517.176	—	=	8.471.732	—

L'exportation de la Russie, qui en 1864 était encore de 11,010,110 kilogrammes, est tombée en 1873 à 5,540,016 kilogrammes, c'est-à-dire la moitié environ.

Une diminution plus grande encore s'observe pour la cendre américaine.

Les tableaux d'exportation de New-York se composent de la manière suivante :

1864.........	5.868 tonneaux à 325 kilogrammes	=	1.907.100	kilogrammes.
1865.........	8.033 — —	=	2.610.725	—
1866.........	3.052 — —	=	991.900	—
1867.........	3.330 — —	=	1.082.225	—
1868.........	3.064 — —	=	995.800	—
1869.........	3.186 — —	=	1.035.450	—
1870.........	2.325 — —	=	755.625	—
1871.........	1.905 — —	=	619.125	—
1872.........	1.832 — —	=	595.400	—
1873.........	1.194 — —	=	388.050	—

L'exportation de la potasse américaine a donc, dans l'espace des dix dernières années, été réduite au tiers (1).

Ces lacunes ont dû être comblées, et cela a été fait, sans aucun doute, par les potasses artificielles fabriquées en Allemagne, en France, en Angleterre, etc.

L'étendue de l'industrie potassique actuelle peut être représentée approximativement et dans son ensemble par les nombres suivants, qui ont été établis par l'auteur du rapport sur la base des documents de la statistique et, là où ceux-ci faisaient défaut, sur sa propre estimation. Il se produit annuellement.

1. — Cendre de bois

Russie, Canada, État-Unis de l'Allemagne du Nord, Hongrie, Gallicie. 20.000.000 kilogrammes.

2. — Cendre de betterave

France, Belgique, Allemagne, Autriche .... 12.000.000 kilogrammes.

3. — Potasse artificielle au moyen du sulfate de potassium

Allemagne, France, Angleterre.................................. 15.000.000 kilogrammes.

4. — Cendre de suint

France, Belgique, Allemagne, Autriche.......................... 1.000.000 kilogrammes.

Total.......................... 48.000.000 kilogrammes.

En comparant ces circonstances à l'état de choses d'il y a vingt ans, époque où la cendre de bois était seule employée et où la potasse russe dominait le marché, on voit que l'industrie de la potasse subit une transformation complète. La quantité de potasse préparée avec de la cendre de bois ne forme plus à peine que la moitié de la production entière; elle diminue d'année en année, et le temps où la cendre de bois disparaîtra complétement du marché ne doit plus être bien éloigné. Elle a d'abord été refoulée par la potasse de betterave qui, produit secondaire et constant de la fabrication du sucre, pouvait être livrée au commerce à des prix très-modérés, et qui, de plus, fournissait pendant le raffinage des produits secondaires couvrant largement les frais de la fabrication (chlorure de potassium, soude, etc.). Mais aujourd'hui une fabrication de potasse beaucoup plus importante est celle au moyen du sulfate de potassium, dont le point d'appui le plus sûr sont les mines de sel gemme de Stassfurt, où le sulfate de potassium existe en quantités presque inépuisables. Pour la potasse de betterave, le *centre de gravité* se trouve dans la France septentrionale; pour la potasse par le sulfate de potassium, en Allemagne, qui est déjà aujourd'hui le pays qui produit le plus de potasse.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

(1) L'exportation de la potasse américaine, cendre minérale et perlasse, se composait en 1873 de $^1/_7$ de tonneaux perlasse et $^6/_7$ de tonneaux de cendre de pierre. Les tonneaux de perlasse contenaient en moyenne 175 kil., les autres 350 kil. C'est d'après ces données qu'on a calculé la quantité de potasse exportée.

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

Sur la phtaline et la phtalidéine du phénol.

Par M. A. Baeyer.

La reprise de l'étude de la phtaléine du phénol a conduit à des résultats inattendus qui jettent de nouvelles lumières sur les propriétés du groupe CO CO, qui joue un rôle si important dans les réactions caractéristiques des phtaléines et des dérivés de l'anthraquinone.

I. — Groupe de la phtaléine.

PHTALÉINE DU PHÉNOL

Pour préparer ce corps on chauffe 10 parties de phénol, 5 parties d'anhydride phtalique et 4 parties d'acide sulfurique concentré pendant dix heures à 120 degrés; on épuise la masse par l'eau, et on dissout le résidu dans la soude étendue. L'*anhydride de la phénol-phtaléine* reste insoluble; on filtre et de la dissolution on précipite la phtaléine-phénol par l'acide acétique, auquel on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et on traite le précipité en dissolution alcoolique par le noir animal. On filtre, on ajoute de l'eau et on chauffe à l'ébullition; la phtaléine se précipite alors sous forme d'une poudre cristalline blanche ou jaunâtre. Les eaux-mères ou des dissolutions dans l'eau surchauffée l'abandonnent en cristaux un peu plus volumineux, qui, d'après M. Groth, paraissent appartenir au système triclinique. L'acide nitrique fumant à froid donne un dérivé nitré, lequel par l'étain et l'acide chlorhydrique se transforme en un dérivé amidé dont le chlorhydrate est en cristaux incolores et se dissout dans la soude avec coloration bleue. Chauffé avec l'acide sulfurique à 170 degrés, il donne un dérivé de l'anthraquinone, qui paraît être identique avec l'alizarine ordinaire.

TÉTRABROMOPHÉNOL-PHTALÉINE

On peut obtenir ce corps en traitant à froid la phtaléine par du brôme en excès; mais il vaut mieux opérer de la manière suivante : dissoudre 5 parties de phtaléine dans 20 parties d'alcool bouillant, et ajouter à chaud à cette dissolution un mélange de 10 parties de brome 10 parties d'acide acétique cristallisable. La bromophtaléine est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique; elle se dissout dans les alcalis avec une coloration violette qu'un excès du dissolvant fait disparaître. Ce phénomène, qu'on remarque aussi quoiqu'à un degré moindre chez la phtaléine non bromée, provient peut-être d'une hydratation des groupes CO. La dissolution ammoniacale qui a la même couleur ne se décolore pas.

L'analyse conduisit à la formule $C^{20}H^{10}Br^4O^4$.

BIBROMOXYANTHRAQUINONE

La tétrabromophénol-phtaléine, chauffée avec 20 fois son poids d'acide sulfurique à 145-150 degrés pendant six à huit heures, se transforme en bibromoxyanthraquinone et bibromophénol fusibles à 55-56 degrés et se sublimant en minces lamelles.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}COC^6H^2Br^2OH\\COC^6H^2Br^2OH\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C^6HBr^2OH + C^6H^3Br^2OH.$$

En ajoutant de l'eau à la dissolution sulfurique on obtient un précipité gris qui par cristallisation dans l'alcool se transforme en aiguilles jaunes-rougeâtres. L'analyse conduisit pour ce corps à la formule $C^{14}H^6Br^2O^3$. Il fond à 207-208 degrés; se dissout assez difficilement dans l'alcool, en jaune, sans fluorescence; dans les alcalis, en brun-rougeâtre clair; le

chlorure de baryum y produit un précipité brun-rougeâtre. Chauffé fortement il se décompose en partie en donnant un sublimé jaune.

Le dérivé acétylé cristallise en aiguilles jaunes d'or qui fondent à 189-190 degrés, et se subliment sans décomposition.

ALIZARINE PRÉPARÉE PAR LA BIBROMOXYANTHRAQUINONE

En fondant la bibromoxyanthraquinone avec la soude caustique vers 200 degrés, elle se colore en violet. Après avoir tenu la température pendant deux à trois heures à ce degré, la masse fut dissoute dans l'eau, précipitée par un acide, et le précipité brun-jaunâtre ainsi obtenu chauffé avec de l'anhydride acétique. On obtient ainsi un composé cristallisant en aiguilles jaunes, qui fut reconnu comme identique avec le dérivé acétylé de l'alizarine ordinaire. Son point de fusion était à 182-184 degrés. Il est possible qu'il se soit formé d'abord de l'alizarine bromée qui aurait ultérieurement échangé son brome contre un atome d'hydrogène.

La tétrabromophénolphtaléine chauffée avec l'ammoniaque aqueuse pendant six heures à 160 degrés, donne un corps azoté bien cristallisé contenant C = 38.60, H = 2.05, Az = 3.52 pour 100, qui est un acide faible et qui donne avec l'acide nitreux un corps très-bien cristallisé.

HYDRATE DE LA PHÉNOL-PHTALÉINEE

En fondant la phénol-phtaléine avec l'hydrate de soude on obtient la phtaline, qui ne se décompose même pas par une température très-élevée; en chauffant le même corps avec la potasse caustique pendant vingt-quatre heures à 190 degrés, on obtient une substance nouvelle cristallisant de l'eau en longues aiguilles et présentant la composition $C^{20}H^{14}O^{4} + 2\,H^{2}O$; quelquefois il se forme un corps en petits cristaux grenus, de la composition $C^{20}H^{14}O^{4} + H^{2}O$. Le rendement n'était pas très-considérable. L'étude de ces matières sera poursuivie.

PHÉNOL-PHTALÉINE BIACÉTYLÉE

On obtient facilement ce corps en chauffant à l'ébullition la phénol-phtaléine avec l'acide acétique anhydre. Cristallisé dans l'esprit de bois, il se présente en cristaux incolores fusibles à 143 degrés et présentant la composition $C^{20}H^{12}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$.

D'après M. Bodewig, ces cristaux sont des combinaisons d'un prisme avec une pyramide quadrangulaire et exercent sur la lumière une polarisation circulaire.

CHLORURE DE LA PHÉNOL-PHTALÉINE

Ce corps se forme par l'action de PCl^{5} sur la phénol-phtaléine à 125 degrés; il cristallise dans l'acide acétique ou dans l'alcool en lamelles soyeuses très-brillantes qui fondent à 155-156 degrés et présentent la composition :

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l}COC^{6}H^{4}Cl\\COC^{6}H^{4}Cl\end{array}\right..$$

Il est très-stable et se sublime sans altération. L'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés le transforme à 200 degrés en un produit de réduction contenant deux atomes d'hydrogène en plus; l'acide iodhydrique fumant donne, à 160 degrés, une matière visqueuse, distillable sans altération et cristallisant au bout de quelque temps; c'est peut-être la dibenzylebenzine dont dériverait la phtaléine.

PHTALINE DU PHÉNOL

La dissolution alcaline de la phtaléine est facilement décolorée par la poussière de zinc; on fait bouillir pendant quelques minutes, on ajoute, sans filtrer, de l'acide sulfurique étendu; on filtre; on lave le résidu et on l'épuise pendant qu'il est encore humide avec de l'alcool bouillant, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le liquide se trouble; au bout de quelques

instants il se remplit de petits agglomérats d'aiguilles concentriques. Leur composition est $C = 74.46$, $H = 5.32$ pour 100; la formule $C^{20}H^{16}O^{4}$ réclame $C = 75.00$, $H = 5.00$ pour 100; la formule $C^{20}H^{18}O^{4}$; $C = 74.5$ et $H = 5.5$ pour 100. Comme on le voit, les chiffres trouvés laissent le choix entre ces deux formules; la composition du dérivé tétrabromé décrit plus bas rend la première plus probable; la phtaline se formerait par addition de deux atomes d'hydrogène à la phtaléine. La phtaléine se dissout dans la potasse sans coloration; le ferricyanure de potassium colore cette dissolution en rouge intense en régénérant la phtaléine.

PHÉNOL-PHTALÉINE BIACÉTYLÉE

Chauffée à l'ébullition avec l'anhydride acétique, la phtaline donne un dérivé acétylé incolore qu'on obtient difficilement à l'état de pureté parce qu'il se forme facilement de la phtalidine.

TÉTRABROMOPHÉNOL-PHTALÉINE

On peut obtenir ce corps soit en réduisant la tétrabromophtaléine avec la poussière de zinc en dissolution ammoniacale, soit en bromant la phtaline avec un excès de brome en dissolution alcoolique ou acétique. En réduisant la phtaléine bromée on lui enlève toujours un peu de brome; la dernière méthode est donc préférable. La tétrabromophénol-phtaline cristallise aisément, elle fond à 140 degrés et répond à la composition $C^{20}H^{12}Br^{4}O^{4}$. Elle ne contient certainement que deux atomes d'hydrogène de plus que la phtaléine, elle se dissout sans coloration dans les alcalis.

La biacétyletétrabromophénol-phtaléine cristallisée dans l'acide acétique fond à 165-166 degrés.

II. — Groupe de la phtalidéine.

PHÉNOL-PHTALIDINE

L'acide sulfurique concentré, même à froid, a sur la phtaline une action d'autant plus remarquable que le corps qui y prend naissance est le premier membre d'un groupe nouveau encore plus étendu, celui de la phtalidéine, qui doit son nom à son isomérie avec la phtaléine. La phtaline, additionnée d'acide sulfurique concentré, s'y dissout avec une coloration rouge-jaunâtre; l'eau précipite de cette dissolution la phtalidine à l'état de précipité amorphe jaune-verdâtre, facilement soluble dans l'éther en jaune avec fluorescence verdâtre. Cette substance n'est pas propre à l'analyse, parce qu'elle n'est pas cristallisable et qu'elle s'oxyde facilement à l'air. Son dérivé tétrabromé, qui sera décrit plus bas, est au contraire une substance très-belle et très-stable, et on peut conclure de sa composition que la phtalidine répond à la formule $C^{20}H^{14}O^{3}$ et qu'elle dérive de la phtaline par élimination d'eau. Cette hypothèse est confirmée par ce fait qu'en la chauffant avec de l'eau pendant quatre heures à 175 degrés elle régénère de la phtaline. À l'abri de l'air elle se dissout sans altération dans les alcalis.

TÉTRABROMOPHÉNOL-PHTALIDINE

La phtaline bromée se dissout dans l'acide sulfurique concentré en vert; l'eau précipite de la solution la phtalidine sous forme d'une masse jaune, qui, cristallisée dans l'alcool, donne des aiguilles jaunes; le rendement est théorique. La bromophtalidine est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très-soluble dans l'éther et l'acétone; les alcalis la dissolvent avec coloration jaune. Sa composition est $C^{20}H^{10}Br^{4}O^{3}$.

Quant à la constitution de la phtalidine, l'hypothèse la plus probable c'est que l'eau éliminée lors de sa formation proviendrait du groupe COCO hydrogéné; les deux atomes de carbone s'uniraient entre eux par une affinité et resteraient liés chacun par une affinité à l'atome de l'oxygène restant. Les formules suivantes interprètent cette manière de voir :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{array}{l}-CH.OHC^6H^2Br^2OH\\-CO.C^6H^2Br^2OH\end{array}\right\}}_{\text{Phtaline.}} = H^2O + \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{array}{c}-C-\\ \}O\\ -C-\end{array}\right\}\begin{array}{l}C^6H^2Br^2OH\\ \\ C^6H^2Br^2OH\end{array}}_{\text{Phtalidine.}}$$

PHÉNOL-PHTALIDÉINE

Si l'on expose à l'air pendant peu de temps la phtalidine précipitée par l'eau, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, non plus en rouge-jaunâtre, mais en violet, bien que son aspect extérieur ne soit nullement changé. Ce phénomène est dû à une oxydation; la phtalidine a passé à l'état de phtalidéine. Pour préparer cette dernière on peut suivre différentes méthodes et travailler en dissolution acide ou alcaline. On l'obtient en ajoutant dans la dissolution sulfurique de la phtalidine à froid, du bioxyde de manganèse, ou en additionnant la dissolution alcaline de ferricyanure ou de permanganate de potasse. L'oxydant le plus avantageux est le manganate de potasse, qui n'attaque pas la phtalidéine comme le permanganate. On dissout la phtalidine obtenue avec 20 parties de phtaline dans de la soude étendue et on ajoute 24 parties de manganate de potasse, obtenu en traitant une dissolution alcaline de permanganate par une trace d'alcool, on laisse digérer pendant une demi-heure, on élimine l'excès d'acide manganique par l'alcool et on précipite de la dissolution filtrée la phtalidéine par l'acide sulfurique étendu. On cristallise enfin le précipité d'abord dans l'acide acétique, puis dans l'alcool étendu. La phtalidéine cristallise, d'après M. Groth, en tables minces appartenant au système monosymétrique $a : b : c = 0.464 : 1 : 0.498$; $\beta = 69$ degrés $^1/_2$; la nature des cristaux n'a permis que des mesures approximatives. La matière pure est incolore; elle fond à 212 degrés, et possède la formule $C^{20}H^{14}O^4$.

La phtalidéine est soluble dans les alcalis, en jaune; les acides la précipitent en flocons blancs amorphes, tout comme la phtaléine. Le chlorure de chaux la dissout avec une coloration rouge, qui passe rapidement au jaune. L'action qu'exercent sur elle les alcalis et les acides est, au point de vue optique, tout l'opposé de la phtaléine. La phtaléine se dissout dans les alcalis en violet; dans l'acide sulfurique en rouge-jaunâtre; la phtalidéine dans les alcalis en jaune; dans l'acide sulfurique en rouge intense. Une trace minime suffit pour colorer fortement une grande quantité d'acide sulfurique, et cette dissolution montre au spectroscope un des plus beaux spectres d'absorption qu'on connaisse : trois bandes obscures parfaitement délimitées au milieu du spectre; la phtaléine montre, en dissolution alcaline, une seule bande noire, pas très-bien délimitée, entre le vert et le jaune. Ces phénomènes ressemblent à ceux que manifestent la rosaniline et l'acide rosolique, seulement ici tous les deux corps sont azotés. La phtalidéine est très-stable vis-à-vis des alcalis fondants; la poussière de zinc en dissolution alcaline la transforme en phtalidine; l'acide sulfurique, à température élevée, la décompose.

PHÉNOL-PHTALIDÉINE BIACÉTYLÉE

On obtient cette combinaison en chauffant la phtalidéine avec l'anhydride acétique; elle cristallise en prismes qui, d'après des mesures approximatives de M. Groth, appartiennent au système monosymétrique : $a : b : c = 2.7852 : 1 : 1.4403$; $\beta = 77°.2$.

Son point de fusion est à 109 degrés. Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{12}O^4(C^2H^3O)^2$. L'ébullition avec de la potasse la transforme en phtalidéine, et avec l'acide sulfurique elle donne la même réaction que cette dernière.

CHLORURE DE LA PHÉNOL-PHTALIDÉINE

En chauffant la phtalidéine avec le pentachlorure de phosphore vers 120-125 degrés, on obtient ce corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles enchevêtrées, d'un éclat soyeux et semblables à l'amiante. Son point de fusion est à 156 degrés. Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{12}O^2Cl^2$. Ce corps est très-stable, la potasse à l'ébullition ne l'attaque pas; avec l'acide sulfurique il donne la réaction de la phtalidéine, ce qui est intéressant en ce sens que ce ne sont point les groupes hydroxyles, remplacés ici par le chlore, qui sont cause de la coloration violette.

TÉTRABROMOPHÉNOL-PHTALIDÉINE

Ce corps peut s'obtenir par bromuration directe de la phtalidéine ou par oxydation de la tétrabromophtalidine; des deux manières on obtient le même corps. On brome la phtalidéine

en solution alcoolique à chaud; quant à la phtalidine bromée, on l'oxyde au moyen du manganate de potasse, tout comme la phtalidine non substituée. Dans l'un et l'autre cas le rendement est théorique. La tétrabromophénol-phtalidéine cristallise dans l'alcool en cristaux blancs opaques, qui fondent au-dessus de 280 degrés; elle se dissout dans les alcalis avec coloration jaune; dans l'acide sulfurique avec coloration bleue; cette dernière dissolution a un spectre d'absorption semblable à celui de la phtalidéine. Chauffée avec l'acide sulfurique concentré, elle subit la même transformation que la tétrabromophtaléine; on obtient un corps qui, d'après toutes ses propriétés, correspond à la bibromoxyanthraquinone dérivée de la phtaléine bromée. On chauffe la phtalidéine bromée avec l'acide sulfurique pendant quatre heures à 140 degrés, on précipite par l'eau et on cristallise le précipité dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles jaunes fusibles à 214 degrés, tandis que l'autre bibromoxyanthraquinone fond à 208 degrés. Cette légère différence doit provenir d'une impureté de la dernière, car les dérivés acétylés de l'un et de l'autre avaient le même point de fusion (189-190 degrés) et étaient identiques sous tous points. Fondue avec la potasse, cette quinone donne un corps soluble dans les alcalis en violet, qui ne fut pas étudié parce que la quantité dont on disposait était trop minime.

TÉTRABROMOPHÉNOL-PHTALIDÉINE BIACÉTYLÉE

On obtient ce corps en chauffant la phtalidéine avec l'anhydride acétique. Cristallisé dans l'acétone, il fond à 182-183 degrés et possède la composition $C^{20}H^{8}Br^{4}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$.

Il est peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'acide acétique cristallisable et l'acétone à chaud, très-facilement dans la benzine et le chloroforme. Les phtalidéines bromées obtenues par bromuration de la phtalidéine ou par oxydation de la phtalidine bromée donnent le même dérivé acétylé avec le même point de fusion.

COMBINAISON DE LA PHTALIDÉINE AVEC LES PHÉNOLS.

Si l'on ajoute à la dissolution violette de la phtalidéine dans l'acide sulfurique concentré un phénol quelconque, la coloration passe au rouge sang; l'eau en sépare des précipités rouges amorphes. La combinaison avec le phénol ordinaire est une poudre rouge brique, amorphe, qu'on n'a pu faire cristalliser. Dans les alcalis elle se dissout avec coloration violette intense, les acides la reprécipitent en jaune; par cette réaction, elle ressemble à l'acide rosolique. Traitée en dissolution alcoolique par le brome, elle donne un produit de substitution cristallisable, soluble en bleu dans les alcalis. La tétrabromophénol-phtalidéine se combine également au phénol, ainsi que le chlorure, ce qui montre que les hydroxyles des phénols ne donnent point son caractère particulier à cette combinaison. La phtalidéine entre facilement en réaction avec d'autres substances encore, avec l'ammoniaque par exemple. Chauffée avec l'ammoniaque aqueuse pendant trois heures vers 160-200 degrés, elle donne naissance à un composé cristallisé presque insoluble dans tous les dissolvants usuels. La combinaison de la phtalidine avec le phénol donne, d'une manière analogue, vers 150-160 degrés, un corps cristallisé qui se dissout sans coloration dans les alcalis, avec coloration bleue dans l'acide sulfurique concentré.

CONSTITUTION DB LA PHTALIDÉINE

L'action de l'anhydride acétique et du pentachlorure de phosphore sur la phtalidéine prouve que les phénols y sont groupés de la même manière que dans la phtaléine et que la différence des deux substances ne peut tenir qu'à la constitution différente du groupe CO . CO provenant du résidu phtalique.

La phtalidéine prend naissance par l'oxydation de la phtalidine, pour laquelle on avait admis plus haut la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} -\ C - C^6H^4OH \\ \quad | \ \} \ O \\ -\ C - C^6H^4OH \end{array} \right.$$

Si elle est juste, on est conduit pour la phtalidéine, à moins d'admettre des transpositions moléculaires compliquées, à l'une des deux formules suivantes :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l} -C \text{———} C^6H^4OH \\ \quad \}O\{O \\ -C \text{———} C^6H^4OH \end{array}\right. \quad \text{ou} \quad C^6H^4\left\{\begin{array}{l} C - C^6H^4OH \\ |\ \}O_2 \\ C - C^6H^4OH \end{array}\right.$$

Dans le premier cas, la phtalidéine se distinguerait de son isomère, la phtaléine, en ce que les atomes d'oxygène de celle-ci sont unis chacun à un seul atome de carbone, tandis que dans celle-là chacun l'est à tous les deux; dans le second cas on est conduit à admettre un groupement quinonique. L'auteur se réserve de poursuivre ses recherches.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1230.)

Sur la xanthopurpurine,

Par M. H. Plath

Comme on a décrit dans ces derniers temps plusieurs bioxyanthraquinones isomères, il devenait important de les distinguer par leurs dérivés; c'est dans cette intention que l'auteur a étudié la xanthopurpurine. Ce corps a été trouvé par M. Schützenberger dans la garance; le même chimiste l'a obtenu par réduction de la purpurine, et MM. Liebermann et Fischer l'ont préparé en éliminant le groupe AzH^2 de la purpurinamide $C^{14}H^5O^2(OH)^2AzH^2$. Le meilleur mode de préparation consiste à réduire la purpurine par le chlorure stanneux : 100 grammes de purpurine commerciale furent dissous dans la soude étendue, et 100 à 105 grammes de chlorure stanneux également dissous dans la soude ajoutés peu à peu au liquide bouillant. Le liquide se boursoufle fortement, et, de rouge pourpre, passe peu à peu au rouge-jaune. Une partie de la xanthopurpurine reste à l'état de composé stannique insoluble, de sorte qu'après avoir précipité par l'acide chlorhydrique on est obligé de faire bouillir encore le précipité pendant quelque temps avec l'acide concentré. On le purifie ensuite en le dissolvant dans la baryte et précipitant de nouveau par l'acide chlorhydrique, ou bien on le cristallise dans l'alcool absolu.

La xanthopurpurine se sublime en belles aiguilles rouges-jaunâtres, fusibles à 262-263 degrés. Elle cristallise dans l'acide acétique en belles aiguilles compactes. Ses propriétés concordent exactement avec la description de MM. Schützenberger, Rosenstiehl et Liebermann, et Fischer.

Chauffée avec une dissolution d'acétate de soude, la xanthopurpurine forme un sel cristallisable en aiguilles rouges ; avec la chaux et la baryte elle forme également des sels cristallisés; le sel de chaux est en aiguilles rouges-brunes, sans eau de cristallisation.

DIMÉTHYLXANTHOPURPURINE $C^{14}H^6(OCH^3)^2O^2$.

Ce composé se forme lorsqu'on chauffe en tubes scellés pendant quelques heures à 120 degrés des quantités équivalentes de xanthopurpurine, de potasse et d'iodure de méthyle, le tout dilué avec de l'alcool absolu. On épuise le contenu des tubes à l'alcool absolu, on précipite par l'eau, on traite pour éliminer la xanthopurpurine inaltérée par la potasse étendue et on cristallise dans l'acide acétique. La diméthylxanthopurpurine cristallise en petites aiguilles jaune clair fusibles à 178-180 degrés.

DIÉTHYLXANTHOPURPURINE $C^{14}H^6(OC^2H^5)^2O^2$.

S'obtient de la même manière que le dérivé méthylique. Elle cristallise en aiguilles un peu plus foncées que celle-ci, est insoluble dans l'eau, très-soluble daus l'alcool et l'acide acétique cristallisable.

DIBROMOXANTHOPURPURINE $C^{14}H^6Br^2O^4$.

Obtenue par action du brome en excès à froid sur la xanthopurpurine; peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'acide acétique; cristallise de ce dernier en aiguilles orangées, groupées concentriquement; fusible à 227-230 degrés. Son sel ammoniacal, obtenu en la

faisant bouillir avec l'acétate d'ammoniaque, est en belles aiguilles rouges enchevêtrées, d'un éclat métallique.

DINITROXANTHOPURPURINE $C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{4}$.

Se forme par l'action de l'acide nitrique de 1.48 à froid sur la xanthopurpurine. La dissolution, d'abord rouge jaunâtre, se prend en masse au bout de quelque temps par suite de formation du dérivé nitré. Ce corps est soluble dans l'eau, plus facilement dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique; dans ce dernier il cristallise en aiguilles rouge clair, fusibles à 249-250 degrés. Son sel de baryum $C^{14}H^{4}(AzO^{2})^{2}(O^{2}O^{2}Ba)$ cristallise en aiguilles rouge foncé anhydres; son sel ammoniacal acide $C^{14}H^{4}(AzO^{2})^{2}O^{2}.OH(OAzH^{4})$ cristallise en aiguilles jaune clair, également sans eau de cristallisation.

Par l'action d'un courant d'acide nitreux sur la xanthopurpurine dissoute dans l'acide sulfurique, on obtient une dinitroxanthopurpurine en *aiguilles bleu d'acier*, fusibles également à 249 degrés. L'auteur hésite à se prononcer si ce corps est identique ou seulement isomère avec le premier.

La comparaison de tous les dérivés décrits ci-dessus avec ceux des acides anthraflavique et isanthraflavique de MM. Schunk et Roemer démontre la différence absolue entre ces corps.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 1204.)

Sur l'acide rosolique.

Par MM. C. Liebermann et F. Schwarzer

M. Reimer, lors de sa synthèse de l'aldéhyde salicylique, ayant observé que ce corps se transforme par l'action de l'acide sulfurique en une matière colorante présentant les caractères de l'acide rosolique, les auteurs ont étudié plus à fond cette réaction intéressante en ce sens qu'elle présente des analogies avec la formation de dérivés de l'anthraquinone au moyen de certains acides oxybenzoïques. La formation de la matière colorante est très-nette. Déjà elle commence lorsqu'on verse l'acide sulfurique sur l'aldéhyde, avec dégagement spontané de chaleur; et, si l'on chauffe quelque temps au bain-marie, l'aldéhyde se transforme entièrement en une masse rouge solide. La réaction a même lieu lorsque l'acide est étendu jusqu'à un certain point avec de l'eau, de l'alcool ou de l'acide acétique cristallisable.

La matière rouge se dissout dans les alcalis avec coloration rouge, tirant sur le violet, les acides la reprécipitent en flocons rouges. Elle ressemble beaucoup à l'acide rosolique, mais s'en distingue par la solubilité moins grande de son sel de magnésium, l'absence d'éclat métallique et la coloration plus rouge de ses dissolutions alcalines.

Théoriquement, la formation d'acide rosolique ne pourrait d'ailleurs s'expliquer que si l'on admet qu'au début de la réaction une partie de l'aldéhyde salicylique se transforme en phénol avec élimination d'oxyde de carbone. Les auteurs ont essayé en conséquence l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'aldéhyde salicylique et de phénol et ont, dans ce cas, obtenu en effet de l'acide rosolique.

Les proportions les plus avantageuses sont :

Phénol........................	1 partie
Aldéhyde salicylique...........	1 partie 1/2

on y ajoute une partie d'acide sulfurique étendu préalablement du tiers de son poids d'acide acétique cristallisable. Si l'on opère avec des quantités un peu importantes, il faut refroidir au commencement, tant le dégagement de chaleur est considérable; on achève la réaction en chauffant au bain-marie. On fait bouillir ensuite avec une grande quantité d'eau et l'on purifie la matière restante aussi bien que celle précipitée de la dissolution d'après une des méthodes connues.

La matière ainsi obtenue a été soigneusement comparée à l'acide rosolique et l'identité complète a été constatée.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante, qui répond aux proportions indiquées ci-dessus :

$$\underset{\text{Phénol.}}{\underbrace{C^6H^6O}} + \underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{\underbrace{2C^7H^6O^2}} = \underset{\text{Acide rosolique.}}{\underbrace{C^{20}H^{14}O^3}} + 2H^2O$$

Cette synthèse prouverait, d'après les auteurs, que, dans la préparation de l'acide rosolique d'après le procédé J. Persoz et Kolbe et Schmitt, c'est l'oxyde de carbone naissant qui donne lieu à la formation du colorant

$$3C^6H^6O + 2CO = C^{20}H^{14}O^3 + 2H^2O$$

Il se formerait d'abord de l'aldéhyde salicylique qui, avec l'excès du phénol, donnerait de l'acide rosolique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 800.)

L'état actuel de la chimie en Allemagne et en France.

On se souvient des critiques violentes et injustes (1) de M. Kolbe à l'époque de la guerre contre la science française en général et la chimie en particulier et des attaques haineuses contre la personnalité des chimistes français et surtout d'un de leurs représentants les plus illustres, M. Wurtz. Ce fut à tel point que non-seulement la Société chimique russe mais encore la Société chimique allemande de Berlin blâmèrent cette immixtion inopportune de la politique à la science. M. Kolbe, irrité au suprême degré, ne cessa depuis lors d'attaquer la Société chimique de Berlin et de poursuivre de ses épigrammes, justifiées quelquefois, hâtons-nous de l'avouer, la nouvelle école qui s'occupe spécialement des questions relatives à la structure intime des corps organiques. Cette volte-face a eu au moins l'avantage de lui faire apprécier d'une façon plus juste la chimie française, et nous nous faisons un véritable plaisir de mettre sous les yeux de nos lecteurs les lignes suivantes, extraites d'un de ses plus récents articles, intitulé : *Signes du temps* (2).

« J'ai déjà souvent constaté et regretté que *la chimie en Allemagne est en pleine décadence* (les chimistes français, plus impartiaux que M. Kolbe, sont-ils de cet avis ?), que de vagues spéculations philosophiques et un formulisme sans consistance remplacent la science exacte, qu'enfin la clarté de la pensée et de l'expression font de plus en plus défaut dans les travaux chimiques.

« Je ne crains point d'émettre le pronostic fâcheux que, si nous ne cessons de continuer à glisser sur la pente sur laquelle la chimie est tombée depuis quelques années en Allemagne, et si nous ne retournons en arrière, il arrivera à la fin de ce siècle ce que nous avons vu au commencement, savoir : *que ceux qui voudront devenir de véritables chimistes seront obligés d'aller à Paris*, comme autrefois Rose, Runge, Mitscherlich, Liebig et autres, parce qu'en Allemagne on fera, au lieu de chimie, de la philosophie chimique.

« Que ceux qui considèrent ces appréhensions comme chimériques parcourent avec attention les journaux de chimie allemands et français des dernières années. On trouve dans ces derniers, non-seulement plus d'un travail intéressant (les journaux allemands n'en contiennent-ils donc point?), mais encore, à côté des chimistes français déjà connus, plus d'un nom nouveau, preuve que l'étude de la chimie en France n'est point abandonnée, malgré les ressources précaires dont elle dispose, et qu'après une longue stagnation elle prend un nouvel essor.

« Mais ce qui est le plus important c'est que les chimistes français, les anciens comme les jeunes, ont, à peu d'exception près, gardé un œil ouvert et un esprit sans prévention pour le but de la recherche chimique exacte, qu'ils se tiennent éloignés des spéculations philosophiques sur la position et l'enchaînement des atomes et sur la valeur chimique, spéculations avec lesquelles, en Allemagne, la grande majorité des chimistes actuels perdent leurs forces et leur temps, et qu'ils y prennent aussi peu de goût que les naturalistes français d'il y a soixante ans en ont eu pour la métaphysique et la philosophie naturelle allemande.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, décembre 1871, p. 914 (*État de la chimie en France*).

(2) *Journal für pratische Chemie*, 2e série, t. XIV, p. 268.

« Si les Français réussissent à s'arracher aux chaînes de la hiérarchie papale, ennemie des sciences naturelles, et du jésuitisme qui, grâce à un gouvernement faible et irrésolu, menacent de ruiner en France et l'état laïque et la science (espérons que cela ne tardera pas!), et si nous continuons de cultiver la philosophie naturelle au lieu de la recherche exacte, la France ne manquera pas de nous surpasser dans le domaine de la chimie.

« Qu'on ne m'accuse point de professer des sympathies françaises (jusqu'à présent, en effet, il n'y avait pas de quoi!) et de dénigrer la science allemande si j'énonce l'appréhension que notre production scientifique ne reçoive la même qualification qu'a une grande partie de notre production industrielle : « bon marché et mauvais », car déjà maintenant elle peut s'appliquer sans injustice aux produits de notre métaphysique chimique moderne. »

Il ne nous appartient point de discuter les accusations portées par M. Kolbe contre la chimie moderne; nous nous proposons de reproduire prochainement des extraits des Mémoires théoriques de M. Kolbe; nos lecteurs seront alors à même de juger *de visu* qui fait plus de philosophie chimique hasardée de M. Kolbe ou de l'école atomistique représentée par MM. Kékulé, Wurtz, Boutlerow, Hofmann, Williamson, Odling et tant d'autres savants justement appréciés.

COMMUNICATIONS DU LABORATOIRE PATHOLOGIQUE DU Dr THUDICUM

DE L'APPRÉCIATION DE L'HYDROGÈNE OCCLUS PAR LE CUIVRE

AVEC RÉFÉRENCE SPÉCIALE AUX ANALYSES ORGANIQUES

Par J.-L. Thudicum et Henry W. Hake.

En 1843, Melsens, qui assistait Dumas dans les expériences de ce savant sur la synthèse de l'eau, observa que, lorque l'oxyde de cuivre était réduit par l'hydrogène, le métal retenait en combinaison quelques traces de ce gaz, et que, plus la température était basse, plus la quantité d'hydrogène, retenue par le cuivre, était grande. Du cuivre métallique, obtenu au moyen de l'oxyde, dans quelques expériencess sur la synthèse de l'eau, fut soumis à une réoxydation par de l'air parfaitement sec. Dans un cas, 300 grammes d'oxyde de cuivre formèrent 0gr.065 d'eau, c'est-à-dire que 210 grammes de cuivre métallique avaient occlus 0gr.007 d'hydrogène. Dans une autre expérience, la température, d'après Dumas, n'avait pas dépassé 175 degrés; la quantité d'hydrogène occlus fut estimée à 0gr.0002 par gramme de cuivre ou à peu près deux fois autant que dans l'expérience citée ci-dessus (1).

En 1866, Graham aussi détermina l'hydrogène occlus par le cuivre, provenant de la réduction de l'oxyde, en chauffant cet hydrogène dans le vide et en mesurant le gaz. 50 grammes de cuivre réduit donnèrent 3cc.4 d'hydrogène. Dans une autre expérience faite avec du fil de cuivre, Graham trouva que 50 grammes avaient occlus 2cc.60 de gaz dont 0cc.6 étaient principalement de l'oxyde de carbone et le reste de l'hydrogène (2). G.-S. Johnson, dans une récente communication à cette Société, avança, en s'appuyant sur deux expériences faites par lui, qu'une sérieuse cause d'erreurs dans la détermination de l'hydrogène des composés azotés du carbone était due à la propriété que possède le cuivre de retenir de l'hydrogène à l'état d'occlusion.

Johnson expérimenta sur 34gr.9 de fil de cuivre roulé, et, après les avoir oxydés à la flamme du chalumeau, il les soumit à un courant d'hydrogène, à la chaleur rouge, et les laissa refroidir dans un courant de ce même gaz. Johnson réoxyda ensuite son fil de cuivre, au moyen d'un courant d'air sec, de la manière décrite par Dumas, et pesa l'eau formée. Dans une expérience, il obtint 0gr.02 d'eau, et, daus une seconde expérience, avec le même

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3me série, t. VIII, 1843, p. 205

(2) *Trans. Roy. Soc.*, 1866, p. 432.

rouleau de fil de cuivre, 0gr.025 (1). Dans le tableau suivant, les résultats qui précèdent ont été rendus proportionnels à 100 grammes de cuivre chacun, de telle sorte que les quantités de gaz obtenues peuvent être comparées d'une manière absolue.

Cuivre employé.	Forme.	Hydrogène occlus.	Auteur.
—	—	—	—
100 grammes	Oxyde................	0gr.0029	Melsens.
100 —	Oxyde................	0gr.0200	Melsens.
100 —	Oxyde................	0gr.0006	Graham.
100 —	Fil..................	0gr.0003	Graham.
100 —	Fil roulé............	9gr.0074 (moyenne)	Johnson.

La discordance de ces résultats nous empêcherait d'en tirer aucune conclusion pratique relativement à l'influence de ce phénomène d'occlusion sur les déterminations d'hydrogène, si nous ne trouvions l'explication de ces différences, dans la diversité des conditions qui ont présidé à ces expériences. Notre principal objet, par conséquent, en instituant les expériences qui viennent d'être décrites, a été, en fixant les conditions de chaque phénomène, de déterminer l'erreur par excès commise actuellement dans une seule analyse, erreur provenant de la présence de l'hydrogène non contenu dans le corps analysé, mais occlus par la toile de fil de cuivre employée dans cette opération, et de plus de découvrir un moyen de remédier à toutes les erreurs provenant de cette cause. Nous avons réussi dans ces essais, comme nous allons le montrer maintenant.

Expérience I. — Six rouleaux de toile de fil de cuivre, qui avaient servi à plusieurs reprises à des combustions dans le laboratoire, furent oxydés plus fortement, à la chaleur rouge, dans un courant d'air, puis réduits à la chaleur rouge et abandonnés au refroidissement, dans un courant d'hydrogène, comme on le fait ordinairement. Deux heures environ après cette opération, les six rouleaux pesant tous ensemble 83 grammes et par conséquent chacun 14 grammes à peu près, en moyenne, ces six rouleaux parfaitement propres et brillants, furent introduits dans un tube à combustion fermé par un bout. Le tube fut alors étiré par le bout ouvert, et, après avoir été placé sur le fourneau, il fut relié à une pompe de Sprengel. Aussitôt que le vide eut été fait, le tube fut chauffé au rouge vif pendant quinze minutes; le gaz fut alors chassé et la pompe fut mise en œuvre, les briques restant toujours sur le sommet du fourneau. En quelques minutes, un second vide fut obtenu; l'hydrogène dégagé était recueilli dans un tube gradué sur le mercure. Dans ce cas, 83 grammes de toile de fil de cuivre donnèrent 1cc.07 d'hydrogène normal, de telle sorte que l'erreur dans la détermination de l'hydrogène, qui aurait été causée par l'usage de l'un de ces rouleaux dans une simple combustion, aurait été celle due à un excès de $\frac{1^{cc}.06}{6}$ = 0cc.178 ou 0gr.0000159 d'hydrogène.

En supposant, par conséquent, qu'on ait analysé 0gr.4 de substance, l'erreur dans le dosage de l'hydrogène, due à l'occlusion de ce gaz par le cuivre métallique employé dans la combustion, dépasserait 0.0039 pour 100.

Expérience II. — De la toile de fil de cuivre, parfaitement neuve, fut coupée en bandelettes enroulées sur elles-mêmes. Ces bandelettes, après oxydation à la chaleur rouge dans un courant d'air, après réduction ultérieure à la chaleur rouge et refroidissement dans un courant d'hydrogène, pesaient toutes ensemble 96 grammes, ce qui donnait pour chacune d'elles un poids moyen de 16 grammes. La quantité d'hydrogène occlus a été appréciée par le procédé décrit au sujet de l'expérience I, avec cette différence que la pompe fut mise en marche aussitôt que la chaleur eut été obtenue et que le gaz ne fut chassé du fourneau que lorsque le second vide fut sur le point d'être complet. Cette fois, 96 grammes de toile de cuivre oxydés et réduits pour la première fois donnèrent 8cc.04 de gaz normal. Lorsqu'on eut introduit de la solution de potasse caustique dans le tube gradué, le volume total se réduisit

(1) *Journal Chem. Society*, t. CLVIII, p. 179.

à $7^{cc}.02$, mais il n'y eut plus d'absorption lorsqu'on introduisit de l'acide pyrogallique. Après avoir fermé l'ouverture du tube avec une plaque de verre et avoir retourné le tube, on écarta la plaque avec précaution et on approcha une lumière. Le gaz brûla tranquillement avec une flamme assez perceptible. Dans ce cas, l'erreur dans la détermination de l'hydrogène du corps analysé, erreur due à l'usage d'un des rouleaux susdits dans la combustion, aurait été celle provenant de l'occlusion de $\frac{7^{cc}.02}{6} = 1^{cc}.17$ ou $0^{gr}.00010$ d'hydrogène. Par conséquent, si, comme nous l'avons supposé précédemment, si l'on avait analysé $0^{gr}.4$ de substance, l'erreur dans l'appréciation centésimale de l'hydrogène aurait dépassé $0^{gr}.025$ pour 100.

Expérience III. — Cinq des six rouleaux de toile de fil de cuivre employés dans l'expérience II, pesant 79 grammes, furent traités par un courant d'hydrogène, à la chaleur rouge, pendant trente minutes et abandonnés au refroidissement dans ce même tube. La quantité d'hydrogène occlus fut alors estimée comme il a déjà été décrit, mais cette fois avec la variation suivante :

Dans une portion du bout fermé du tube qui fut légèrement étiré, on introduisit un mélange de bichromate de potasse et de carbonate de soude. Aussitôt que le vide eut été fait dans le tube, on chauffa la moitié du mélange et on remplit l'appareil sur le mercure avec de l'acide carbonique qui ne contenait pas d'air, ainsi qu'on s'en était assuré. Après avoir interrompu le dégagement d'acide carbonique, on fit le vide dans le tube pour la seconde fois. La partie du tube contenant les rouleaux de cuivre fut alors chauffée au rouge vif, et la pompe mise en marche, jusqu'à ce qu'un troisième vide eût été obtenu, le gaz n'étant chassé du fourneau que lorsque le vide fut sur le point d'être complet. Enfin l'appareil fut encore une fois rempli d'acide carbonique et le tube vidé pour la quatrième fois. La température avait encore été portée au rouge. L'hydrogène occlus et l'acide carbonique dégagé en dernier lieu furent réunis dans le même tube. Ce dernier fut absorbé par de la potasse caustique. Il n'y eut pas d'absorption lorsqu'on introduisit de l'acide pyrogallique. Dans cette expérience, qui fut essentiellement la répétition de l'expérience I, les 79 grammes de toile de fil de cuivre formèrent $1^{cc}.06$ d'hydrogène normal.

Expérience IV. — Ce fut essentiellement une répétition de l'expérience II, avec la variation décrite dans l'expérience III, c'est-à-dire que de la toile de fil de cuivre fut coupée en bandelettes et enroulée sur elle-même. Six de ces rouleaux, qui, après oxydation et réduction, pesaient 68 grammes, furent introduits dans un tube à combustion dont le bout fermé, un peu étiré, contenait un mélange de bichromate de potasse et de carbonate de soude. Tous les détails de l'expérience furent les mêmes que ceux qui viennent d'être décrits, et le résultat fut le suivant :

Les 68 grammes de toile de fil de cuivre donnèrent $4^{cc}.29$ d'hydrogène normal. Il n'y eut pas de réduction de volume lorsqu'on introduisit de l'acide pyrogallique dans le tube.

Les conclusions à déduire des expériences qui précèdent sont les suivantes :

1° Lorsque, pour la première fois, on oxyde, dans un courant d'air à la chaleur rouge ou à la flamme du chalumeau, de la toile de fil de cuivre n'ayant jamais servi auparavant, lorsque, ensuite, on réduit cette toile de cuivre et qu'on la laisss refroidir dans un courant d'hydrogène, elle occlut une quantité très-appréciable de ce gaz. Les expériences II et IV, faites dans cette direction, concordent bien ensemble. Ainsi, dans l'expérience IV, 96 grammes de toile réduite occlurent $7^{cc}.02$; dans l'expérience IV, 68 grammes de toile réduite occlurent $4^{cc}.29$ d'hydrogène; c'est-à-dire que, dans l'expérience II, 0, .00065 d'hydrogène furent occlus par 100 grammes de cuivre; dans l'expérience IV, $0^{gr}.00056$ d'hydrogène le furent par 100 grammes de cuivre. On voit que l'erreur provenant de l'usage de cette toile, dans une combustion, si l'on avait à analyser $0^{gr}.400$ de substance et que le poids moyen de chaque rouleau de cuivre fût de 15 grammes, serait un excès de 0.25 pour 100 d'hydrogène.

2° La toile de fil de cuivre qui a été préalablement oxydée à l'air une ou plusieurs fois à la chaleur rouge et réduite à la même température, puis abandonnée au refroidissement dans

un courant d'hydrogène, cette toile vient-elle à être soumise de nouveau aux mêmes opérations, on trouve qu'elle a perdu en grande partie sa capacité d'occlure de l'hydrogène. Ce phénomène peut être dû à quelque altération physique du métal, à une altération dans sa densité, par exemple. Ainsi, les expériences I et III, qui, elles aussi, concordent bien ensemble, montrent que, dans un cas, 83 grammes de toile de cuivre (préalablement réduite plusieurs fois) ont occlus $1^{cc}.07$ d'hydrogène, et que, dans un autre cas, 79 grammes de fil de cuivre (préalablement réduit une fois) ont occlus $1^{cc}.06$ d'hydrogène, c'est-à-dire que, dans l'expérience I, $0^{cc}.000114$ d'hydrogène ont été occlus par 100 grammes de cuivre, et, dans l'expérience III, $0^{gr}.000119$ d'hydrogène par 100 grammes de cuivre.

On voit que, dans les conditions supposées plus haut, l'erreur aurait été un excès de 0.0039 pour 100 d'hydrogène.

Si l'on tient compte de l'observation de Dumas, relative à l'influence de la température sur le pouvoir occluseur du cuivre et de l'effet de la chaleur rouge aidée par le vide, il devient évident qu'à la chaleur rouge vif le cuivre est incapable d'occlure de l'hydrogène et que l'occlusion n'a lieu que pendant le refroidissement dans le courant d'hydrogène. C'est pour corroborer cette conclusion que l'expérience suivante a été instituée.

Expérience V. — De la toile de cuivre parfaitement neuve a été coupée en bandelettes et enroulée sur elle-même. Six rouleaux, pesant 57 grammes, ont été, après oxydation à la flamme du chalumeau, traités, pendant vingt minutes à peu près, par un courant d'hydrogène, à la température du rouge vif, et pendant que cette température était maintenue un courant d'acide carbonique fut substitué au courant d'hydrogène. Après avoir maintenu la température pendant vingt autres minutes, on laissa refroidir le cuivre dans le courant d'acide carbonique, puis on transporta ce cuivre dans un tube de combustion fermé à un bout. Après avoir étiré le bout ouvert et placé le tube sur la grille à analyse, on le réunit avec une pompe de Sprengel et on fit le vide. On éleva alors la température au rouge vif, et l'on fit fonctionner la pompe jusqu'à ce qu'un second vide eût été obtenu. Ce fut l'affaire de quelques minutes. La quantité totale de gaz recueilli n'était pas mesurable, étant moindre que $0^{cc}.1$ et le traitement par la potasse prouva que ce gaz était de l'acide carbonique.

Ce résultat ne laisse pas de doute sur la théorie formulée ci-dessus. Il indique le moyen de remédier à toute erreur, quelque petite qu'elle soit, qui pourrait provenir de l'usage, dans les analyses organiques, de cuivre contenant de l'hydrogène

DE L'HÉMINE, DE L'HÉMATINE

ET D'UNE SUBSTANCE PHOSPHORÉE CONTENUE DANS LES GLOBULES DU SANG

Par J.-L. Thudicum et C.-T. Kingzett.

DE LA COMPOSITION DE L'HÉMINE CRISTALLISÉE

L'hémine employée dans les recherches suivantes a été préparée par l'un de nous, au moyen du procédé de Wittich, modifié (1).

Ce procédé consiste à traiter du sang par sept fois son volume d'une solution froide de carbonate de potasse, contenant une partie en poids de ce sel pour deux parties d'eau. Le mélange épais est filtré sur du calicot, puis comprimé dans de la toile et ensuite traité par de l'alcool; après avoir laissé reposer, on décante la solution contenant du carbonate de potasse; on débarrasse le résidu de la liqueur par pression, et on le dessèche à la température ordinaire. On traite le produit par de l'alcool absolu et chaud, à une température ne dépassant pas 40° centigrades et les extraits ainsi obtenus, par une solution alcoolique d'acide tartrique. De cette manière, la potasse est précipitée et l'hémine reste dissoute; après évaporation de

(1) *Reports of the Medical Officer of the Privy Council*, 1869, p. 155.

la solution, elle se précipite par le refroidissement en cristaux d'un bleu noir, très-minces, formés de plaques rhombiques. Ce produit, après extraction par l'alcool froid, l'éther et l'eau, et dessiccation dans le vide, a fourni la substance employée dans les essais suivants. On a obtenu, par l'analyse, les nombres suivants :

a.	0gr.5780 ont donné 0gr.0634 de Fe^2O^3	= 7.677 pour 100	de	fer.
	et 0gr.0698 de AgCl	= 2.98	—	chlore.
	et 0gr.0138 de $Mg^2P^2O^7$	= 0.6666	—	phosphore.
b.	0gr.514 ont donné 0gr.056 de Fe^2O^3	= 7.625	—	fer.
	et 0gr.064 de AgCl	= 3.08	—	chlore.
	et 0gr.0094 de $Mg^2Ph^2O^7$	= 0.5105	—	phosphore.
c.	0gr.5000 ont donné 0gr.0607 de AgCl	= 3.065	—	chlore.
	et 0gr.0116 de $Mg^2Ph^2O^7$	= 0.6479	—	phosphore.

RÉSUMÉ SYNOPTIQUE DES ANALYSES

	a	*b*	*c*
Fer	7.677	7.625	......
Chlore	2.98	3.08	3.005
Phosphore	0.6666	0.5105	0.6479

L'hémine a été considérée par certains chimistes comme un chlorhydrate d'hématine; par d'autres, comme un chlorhydrate basique ou comme un mélange de chlorhydrate d'hématine avec de l'hématine libre. Nos recherches montrent que l'hémine contient, à côté de ces corps, une quantité considérable d'une substance phosphorée cristallisable. Il est ainsi prouvé que l'état cristallin de substances d'un poids atomique aussi élevé que celui du corps en question n'est pas une garantie de leur pureté chimique ou de leur composition définie : fréquemment aussi on acquiert maintenant l'expérience de cette vérité dans les manufactures de couleurs artificielles.

ACTION DU GAZ ACIDE CHLORHYDRIQUE SEC SUR L'HÉMINE CRISTALLISÉE

0gr.9205 furent desséchés dans un courant d'air sec à 100 degrés, dans un appareil dessiccateur de Liebig; cette opération réduisit le poids à 0gr.9034.

On fit alors passer de l'acide chlorhydrique sec sur l'hémine à froid, et l'on en chassa l'excès par un courant d'air sec et froid. L'augmentation de poids fut de 0gr.0544 ou de 5,6 pour 100. On chauffa le bain à 100° centigrades et on continua à faire passer le courant d'air; le poids du produit diminua, et lorsque ce poids fut constant, l'augmentation ne s'élevait qu'à 0gr.0216 ou 2.3 pour 100.

Le tube fut alors immergé dans l'eau bouillante, et on le fit traverser par un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Au bout de quelque temps on remplaça l'acide chlorhydrique par de l'air sec. Le gain total, lorsque le poids fut constant, s'élevait à 0gr.0310 ou à 3 3 pour 100. En répétant ce dernier traitement, consistant dans l'emploi successif de l'acide chlorhydrique et de l'air sec, on trouva les mêmes résultats.

Une solution alcoolique du produit était rouge; diluée, elle devint brune. Une solution concentrée donna une bande dans le rouge, et une légère obscurité près de D.

Une solution diluée montra une bande dans le rouge et deux bandes dans le vert. Une solution éthérée du produit donna les trois bandes très-distinctement et de telle sorte qu'on ne pouvait les méconnaître; mais toutes les bandes comparées à celle de la solution alcoolique étaient un peu reculées vers l'extrémité rouge. Cette expérience montre que l'hémine cristallisée, considérée comme du chlorhydrate d'hématine, n'est jamais saturée d'acide chlorhydrique, mais contient de l'hématine à l'état libre; cette dernière absorbe probablement un peu de l'acide chlorhydrique ajouté. Mais la possibilité que la myéline (substance phosphorée), contenue aussi dans l'hémine, puisse absorber aussi un peu de HCl, ne doit pas non plus être perdue de vue et s'élève à la hauteur d'une probabilité, lorsque l'on considère qu'on retire la myéline de la substance du cerveau.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'HÉMINE

Un peu d'hémine cristallisée se dissout aisément dans beaucoup d'acide nitrique, en lu communiquant une couleur rouge brunâtre, parfaitement impénétrable à la lumière. La dissolution s'effectue sans dégagement de gaz. De cette solution, l'eau précipite des flocons rouges, laissant en solution un liquide à peu près incolore, contenant un peu de fer.

Preyer, dans son petit traité sur les cristaux du sang, assure que l'hématine se dissout dans l'acide nitrique, en se décomposant, et que la solution jaunâtre donne avec l'ammoniaque (sans réaction xanthoprotéique) un précipité blanc d'oxyde ferreux hydraté. Cette assertion qui d'elle-même ne mérite aucun crédit, parce que l'oxyde ferreux ne peut exister en solution dans l'acide nitrique, est, de plus, contredite par le résultat précédent.

Quand une solution d'hémine dans l'acide nitrique est diluée au point de ne donner qu'une couleur jaunâtre (circonstance dans laquelle il y a très-peu d'hémine), l'ammoniaque ne produit pas de précipité.

Lorsqu'on fait bouillir la solution azotique brun sombre, elle dégage un peu de vapeurs nitreuses, mais assez lentement pour montrer que l'hémine n'est pas facilement oxydable. Quand on ajoute de l'eau à la solution, il se produit un précipité fauve clair, et la liqueur filtrée, au lieu de précipiter par l'ammoniaque, ne donne qu'une couleur jaune.

Preyer peut avoir pris pour du protoxyde de fer le précipité produit par l'eau de son ammoniaque, mais ce précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque, avec une couleur jaune foncé, et il est évidemment un produit de décomposition de l'hémine.

Le précipité produit comme il a été dit ci-dessus contient certainement la quantité primitive de fer en combinaison, de telle sorte qu'il reste soluble dans l'ammoniaque concentrée, mais il est détruit par l'acide chlorhydrique qui, avec le ferrocyanure de potassium, donne la coloration bleue caractéristique des sels de fer.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES CRISTAUX D'HÉMINE

Quelques cristaux d'hémine, après avoir été épuisés par de l'acide acétique glacial, ont été lavés et desséchés, puis traités par l'acide sulfurique. La solution pourpre a été dissoute dans beaucoup d'alcool et filtrée. La solution rouge a donné le spectre de la cruentine acide dans l'alcool. Quand on eut rendu la solution alcaline par l'ammoniaque, il se déposa beaucoup de sulfate d'ammoniaque qui fut séparé par filtration. La liqueur filtrée donna le spectre de la cruentine en solution alcaline (1).

EXPÉRIENCES AYANT POUR OBJET L'EXTRACTION DU FER DE L'HÉMINE

Nous commencerons par rappeler un Mémoire, publié par C. Paquelin et L. Joly, intitulé : *La Matière colorante du sang* (*hématosine*) *ne contient pas de fer*. D'après ce titre, d'après la disposition du mot entre parenthèses, la matière colorante du sang serait de l'hématosine ou hématine. L'hématine cependant n'est qu'un produit de décomposition de la véritable matière colorante du sang qui est l'hématocristalline (2).

Les auteurs prétendent avoir prouvé, par des recherches antérieures (présentées à l'Académie des sciences le 10 mars 1873), que le fer des globules du sang se trouve à l'état de phosphate ferreux tribasique et que l'hématosine ne contient pas de fer, à titre de matière constituante essentielle. Dans le Mémoire en question, ils entreprennent de confirmer cette dernière proposition et assurent qu'ils ont obtenu de l'hématine pure par le procédé suivant :

Premier procédé. — On traite le sang par l'eau pour dissoudre les globules et on précipite l'albumine du sérum par l'acétate de plomb. On dessèche la liqueur filtrée, on mélange le résidu avec cinq fois son poids d'acide acétique cristallisable, et on le fait digérer pendant

(1) Voir *Med. Off. Report*, 1868, p. 161 et 1867, p. 228.
(2) *Comptes-rendus*, 1874, p. 918.

cinq ou six heures avec cet acide à la température de 50 degrés. La masse gélatineuse ainsi obtenue est traitée par de la benzine ou du bisulfure de carbone, dont on prend une quantité égale à dix fois celle de l'acide acétique employé. L'extraction est répétée plusieurs jours de suite, jusqu'à ce que le produit ne cède plus de matière colorante aux dissolvants. Les extraits réunis sont concentrés de manière à former un sirop, puis évaporés à siccité. Le résidu de l'hématosine amorphe contient du fer, et est en petite quantité.

Second procédé. — Les globules desséchés et pulvérisés comme ci-dessus sont (après traitement par l'acide acétique) mis en macération avec 90 pour 100 d'alcool, contenant 10 pour 100 d'ammoniaque, et ils y sont laissés pendant huit jours. On renouvelle cette opération et l'on concentre les extraits réunis, en laissant dans la cornue de l'hématosine pulvérulente impure et de l'eau. On rassemble l'hématosine, on la lave, on la dessèche, on la mélange dans une fiole avec cinq fois son poids d'acide acétique cristallisable, et on fait digérer le mélange à 50 degrés pendant quelques heures, au bout desquelles on extrait la matière colorante par la benzine ou le bisulfure de carbone.

Purification de l'hématosine. — Les deux auteurs admettent, pour expliquer les procédés précédents, que l'acide acétique, en formant de l'acétate de fer, avec une partie du fer, laisse le reste sous forme de biphosphate, tandis que l'acide dissout aussi les matières albumineuses. La présence du fer dans le produit ultime de ces opérations est attribuée à la solubilité de l'acide acétique dans la benzine ou dans le bisulfure de carbone. Cette solubilité aurait pour effet d'introduire dans le produit des sels ferrugineux. Pour écarter le fer, les auteurs ont fait divers essais

a. Emploi de dissolvants tels que la benzine pure, le bisulfure de carbone, l'éther, le chloroforme. Tous ils ont donné une matière colorante contenant du fer.

b. Soude caustique et potasse : ces corps altéraient profondément la matière colorante; l'ébullition avec l'ammoniaque étendue a donné un résultat négatif. Tous ces faits semblaient prouver que le fer est un principe constituant de l'hématosine; mais les auteurs parvinrent à l'extraire de la matière colorante par le procédé suivant :

c. La matière colorante fut dissoute dans dix fois son poids d'acide acétique et le liquide mélangé avec une quantité d'acide citrique pulvérulent, d'un poids égal au quart de l'acide acétique employé. On dissolvit l'acide citrique à une douce chaleur, on ajouta une plus grande quantité d'eau et l'on fit bouillir le tout pendant un quart d'heure, pour favoriser la dissolution du fer. La masse s'épaissit en refroidissant, par l'effet de la précipitation de l'hématosine, l'on ajouta de l'ammoniaque pour neutraliser exactement les acides, et, lorsque ce fut nécessaire, on abandonna le tout au repos pendant quelques jours, pour laisser déposer toutes les matières. L'hématosine fut précipitée sous forme d'une masse jaune et molle, laissant au-dessus d'elle un liquide coloré en jaune pâle; ce dernier donna par le sulfure d'ammonium, au bout de 24 heures, un précipité de sulfure de fer. Toute la série de ces opérations fut répétée sur l'hématosine, jusqu'à ce que les dernières liqueurs ne continssent plus de fer. Enfin, l'hématosine fut dissoute dans l'éther, et elle donna par évaporation un résidu noir, brillant, que les auteurs appellent *hématosine pure.* Il possède les propriétés suivantes : il brûle comme la résine sans laisser de cendres, il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'ammoniaque; la solution est jaune pâle.

Il est altéré par la soude ou par la potasse caustique; ces réactifs prennent une couleur brune.

Légèrement soluble dans l'alcool avec une couleur d'ambre. Soluble dans l'éther, dans le chloroforme, dans le bisulfure de carbone, avec une couleur d'ambre quand la solution est diluée, avec une couleur rouge quand la solution est concentrée. Les auteurs promettent de donner plus tard la composition élémentaire de l'hématosine.

CRITIQUE EXPÉRIMENTALE DES RECHERCHES PRÉCÉDENTES

Pour vérifier l'exactitude des assertions précédentes de Paquelin et Joly, relatives à l'ex-

traction du fer de l'hématine, nous avons employé une quantité d'hémine cristallisée, préparée avec du sang de bœuf, par le procédé de Wittich qui a déjà été décrit.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DE L'ACIDE CITRIQUE SUR L'HÉMINE

1 gramme d'hémine fut placé dans une fiole avec 10 grammes d'acide acétique glacial, et l'on ajouta 2gr.5 d'acide citrique. La substance ne se dissolvit pas à froid ; elle ne se dissolvit pas non plus entièrement, lorsque le mélange eut été maintenu quelques heures à 50 degrés, Elle fut alors filtrée et lavée avec de l'acide acétique glacial, jusqu'à ce que le liquide filtré fût incolore. Dans cette opération on employa 52 grammes d'acide acétique, non compris celui perdu par évaporation. Les liqueurs filtrées acides et la substance qui resta non dissoute furent alors examinées comme il suit.

a. La portion insoluble, après lavage à l'eau et dessiccation, pesait 0gr.75 ; une analyse spéciale prouva qu'elle contenait du fer, du chlore et du phosphore. On en étudia les caractères spectroscopiques dans les solutions suivantes : 1° solution alcoolique (87 pour 100), acidifiée avec de l'acide acétique ; 2° solution ammoniacale. Les résultats obtenus indiquèrent que la partie colorée de la substance étudiée était de l'hématine ordinaire. Comme l'hématine, elle se montra soluble dans l'acide nitrique concentré et elle en fut précipitée par l'eau ; insoluble dans l'acide chlorhydrique concentrée; peu soluble dans la potasse concentrée.

b. La solution d'acide acétique et d'acide citrique donna un spectre comparable à celui de l'hématine acide. Cette solution fut neutralisée par l'ammoniaque caustique et chauffée, jusqu'à ce que la matière fût bien séparée en flocons colorés. Ces flocons se redissolvirent en douze heures dans beaucoup d'acide acétique, et la solution redonna un spectre d'hématine (1). La conclusion à tirer par conséquent de cette expérience, c'est que ces opérations n'apportent pas de changement dans la nature de l'hématine.

SECONDE EXPÉRIENCE. — HÉMATINE, BENZINE ET ACIDE ACÉTIQUE

Après la fin de l'expérience préliminaire précédente, 8gr.9 du même échantillon d'hémine furent placés dans un vase sec avec de la benzine et de l'acide acétique glacial, et agités avec ce mélange pendant plusieurs heures. L'extrait fut décanté et le traitement répété en tout trois fois. Les extraits furent réunis et la portion non dissoute fut portée à l'ébullition avec une plus grande quantité de benzine et d'acide acétique pendant plusieurs heures. Les solutions ainsi obtenues formaient plus de deux litres d'un liquide rouge brun foncé, qui fut examiné comme il est dit plus loin. La matière non dissoute par ce traitement fut encore mise en digestion à chaud avec des quantités d'acide acétique glacial renouvelées à plusieurs reprises. L'extrait coloré de 310 centimètres cubes ne contenait en dernier lieu que 0gr.511 de substance qui furent obtenus par neutralisation avec de l'ammoniaque.

La plus grande partie de la préparation, qui resta insoluble dans l'acide acétique chaud, se montra entièrement soluble dans l'ammoniaque étendue.

L'extrait ammoniacal, neutralisé par l'acide acétique, déposa toute son hématine qui fut isolée et lavée avec de grandes quantités d'eau, puis desséchée et analysée. Elle pesait 5gr.4. Elle avait un aspect noir et brillant.

Desséchés à 100° centigrades ;

a. 0gr.5470 ont donné 0gr.0710 de Fe^2O^3 = 12.979 pour 100 de Fe^2O^3 ou à 9.085 pour 100 de fer. (Lecanu a trouvé dans un échantillon d'hématine de sang de bœuf 12.76 pour 100 de Fe^2O^3 ou 9.018 pour 100 de Fe. *La préparation était exempte de chlore et de phosphore.*

b. 0gr.0242 ont donné par combustion *dans le vide* 28cc.1 d'acide carbonique normal et 1cc.7 d'azote normal, ou 62.25 pour 100 de carbone et 8.78 pour 100 d'azote. Dans ce cas le rapport de N à C est celui de $\frac{1}{8.2}$

(1) *Report Med. Off.*, 1867, p. 193 et 224.

c. 0gr.3653 ont donné 0gr.828 de CO^2 et 0gr.1698 de H^2O = 61.81 pour 100 de carbone et 5.16 pour 100 d'hydrogène.

C............	61.81	En poids atomiques =	5.151	En Fe = 1	31.8
H............	5.16		5.16		31.8
Fe...........	9.08		0.162		1.0
N............	8.78		0.627		3.8
O............	15.17		0.948		5.8

ou $C^{32}H^{32}FeN^4O^6$.

Cette préparation, par conséquent, était de l'hématine dans laquelle le fer non-seulement n'avait pas été diminué par le procédé de Paquelin et Joly, mais se trouvait en plus grande quantité que dans n'importe quelle autre préparation d'hématine où il eût jamais été dosé.

Nous ne nous proposons pas d'épuiser ici la question de la composition de l'hématine pure, mais nous pouvons, en passant, relater les opinions de Hoppe-Seyler, concernant la composition de ce corps. Cet auteur, abandonnant plusieurs variétés précédentes de formules, donne maintenant $C^{24}H^{34}N^4FeO^5$, comme celle de l'hématine pure. Mais en examinant ces résultats analytiques, on voit qu'il trouve un excès d'azote. Il explique ce fait en admettant que l'hématine, pendant qu'on l'a lavée sur le filtre, a absorbé de l'ammoniaque de l'air, qu'elle a retenue obstinément pendant la dessiccation. Notre expérience contredit cette assertion, car elle montre que de simples traces d'ammoniaque, empruntées à l'air par l'hématine et absorbées par elle, dissoudraient immédiatement l'hématine et la feraient passer à travers le filtre. Cette solubilité est même assez remarquable pour constituer une réaction délicate de petites quantités d'ammoniaque, qui sans cela ne pourraient être révélées que par la réaction de Nessler. Cette observation fut faite pendant qu'on était en train de laver de l'hématine avec de l'eau qui avait été spécialement débarrassée d'ammoniaque. Tout à coup les eaux de lavage se colorèrent; et en essayant l'eau par la réaction de Nessler, on trouva qu'elle avait absorbé des traces d'ammoniaque dans l'atmosphère du laboratoire. De cette eau colorée, l'hématine a été entièrement reprécipitée, en flocons par une goutte d'acide acétique.

ISOLATION DU CORPS PHOSPHORÉ

Les extraits obtenus par la benzine et l'acide acétique furent débarrassés de la benzine par distillation, et laissèrent une masse noire visqueuse qui se montra en grande partie soluble dans l'alcool absolu et chaud. Elle laissa cependant 0gr.5 d'une poudre de couleur chocolat.

La solution alcoolique avait une couleur rouge; elle montra un spectre diffus d'hémine acide. Lorsque la plus grande partie de l'alcool eut été séparée par distillation, il se déposa une *matière incolore* qui, redissoute dans l'alcool, donna des précipités avec $PtCl^4$, $CdCl^2$ et Pb $(C^2H^3O^2)^3$.

Toute la solution fut alors précipitée par le chlorure alcoolique de cadmium, et le précipité incolore fut lavé. Il présentait les caractères suivants :

Soluble dans l'alcool chaud; reprécipité par le refroidissement. En brûlant donne une odeur de graine, fuse et laisse un charbon avec beaucoup d'acide phosphorique.

Finalement tout le précipité obtenu par le chlorure de cadmium fut obtenu en cristaux formés dans l'alcool et analysé.

Les liqueurs-mères alcooliques conservèrent toute l'hématine originairement présente, avec le corps phosphoré.

ANALYSES DE LA SUBSTANCE SÈCHE A 100 CENTIGRADES

a. 0gr.2543 ont donné 0gr.0413 CdO = 14.07 pour 100 de cadmium, 0gr.0934 de AgCl = 9.08 pour 100 de chlore et 0gr.31 de $Mg^2Ph^2O^7$ = 3.404 pour 100 de phosphore.

b. 0gr.290 ont donné 0gr.5304 de CO^2 = 49.88 pour 100 de C et 0gr.234 de H^2O = 8.96 pour 100 de H.

c. 0gr.0246 ont donné par ignition dans le vide 25cc.9 de CO^2 normal et 0cc.5 de N normal. Ce qui donne $\frac{1}{26}$ pour le rapport de $\frac{N}{C}$.

Nous obtenons les résultat suivants :

	Pour 100.	Poids atomiques	Pour Ph = 1.
C	49.88	4.156	38.4
H	8.96	8.96	82.2
N	2.54	0.181	1.6
Ph	3.404	0.109	1.0
O	12.066	0.754	6.9
Cd	14.07	0.125	1.1
Cl	9.08	0.255	2.3

Ces résultats donnent pour formule :

$$C^{76}H^{164}N^{3}P^{2}O^{14}(CdCl^{2})^{2}.$$

En déduisant maintenant le $CdCl^2$ et en recalculant les centièmes des autres éléments, nous obtenons des nombres qui, comparés avec ceux obtenus de la même manière et relatifs à un sel chlorocadmique (obtenu aussi par cristallisation dans l'alcool) de l'une des formes de myéline de la matière cérébrale, montrent avec une évidence remarquable l'identité de ces principes (1).

	Principe phosphoré des globules du sang.	Principe phosphoré du cerveau.
C	64.00	64.66
H	11.65	11.30
N	3.30	3 11
Ph	4.42	4.15
O	15.72	16.78

La présence de ces principes phosphorés dans le sang a été observée à plusieurs reprises, mais c'est dans les recherches dont nous rendons compte qu'une substance définie a été pour la première fois isolée et analysée. Nous ne disons pas que ce soit la seule substance phosphorée existant dans les globules du sang, car les corps de la série de la képhaline, par exemple, peuvent être représentés dans ce liquide, mais ils auraient été exclus de l'hémine par notre mode de préparation.

Les autres conclusions à déduire de ces recherches sont que les assertions de Paquelin et Jolly, relatives à l'extraction du fer de l'hématine sont tout à fait incorrectes, car il est évident que, par leur procédé, ils ont extrait une impureté colorée de l'hématine, à laquelle ils ont donné le nom d'*hématosine*. La nature de cette substance colorée ne peut être soumise à d'autres critiques, car ils n'ont fait connaître aucune analyse élémentaire.

La circonstance qu'ils ont trouvé le fer de leur hématine combiné avec l'acide phosphorique révèle aussi que leur préparation était contaminée par la myéline phosphorée. La cendre ferrugineuse d'hématocristalline pure et d'hématine pure ne contient pas d'acide phosphorique.

QUELQUES ESSAIS RELATIFS AU PROCÉDÉ DE COMBUSTION DANS LE VIDE

DE FRANKLAND ET ARMSTRONG

Par MM. J.-L. Thudichum et C.-T. Kingzett (2).

Lorsque Frankland et Armstrong ont décrit leur procédé de combustion dans le vide comme un moyen d'estimer le carbone et l'azote organiques contenus dans les résidus d'eau, ils ont exprimé l'opinion que l'on trouverait généralement ce procédé utile dans l'analyse de tous les composés organiques contenant de l'azote, qui ne sont pas volatils aux tempéra-

(1) Voir *Rep. Med. Off.*, nouvelle série, n° 3, 1874, p. 174.

(2) *Chemical Society Journal*, t. XXI, 1868, p. 89.

tures ordinaires. Sauf quelques dosages de carbone et d'azote dans des résidus de l'évaporation de solutions contenant des quantités connues d'urée et d'acide hippurique, avec du carbonate de soude, ils n'ont pas donné d'analyses à l'appui de cette assertion par anticipation, et nous ne connaissons pas d'expériences qui aient été faites par d'autres pour confirmer l'exactitude de cette opinion. Le procédé nous a paru, de sa nature, adapté aux exigences des recherches physiologiques et pathologiques, où les quantités de matière à la disposition de l'investigateur sont fréquemment assez petites pour exclure la possibilité de déterminer les éléments par les procédés ordinaires d'analyse, ou de contrôler, par répétition, les résultats d'une seule analyse. Pour vérifier cette présomption, nous avons fait les expériences suivantes qui, malgré leur petit nombre, nous ont paru assez précises pour servir de matériaux dont on puisse tirer quelques conclusions certaines sur ce sujet.

Relativement aux produits à employer dans l'analyse, Frankland et Armstrong disent (1) qu'il ne faut jamais employer l'oxyde de cuivre préparé à l'aide du nitrate, parce que, même immédiatement après la fusion, il dégage des quantités considérables d'anhydride carbonique et d'azote, quand on le chauffe dans le vide. Notre expérience a confirmé cette opinion du moins en ce qui concerne l'anhydrique carbonique (ou plutôt le gaz absorbé par la potasse caustique), mais pas en ce qui concerne l'azote. C'est ce que montrent les expériences suivante :

Expérience I. — Un tube de grandeur ordinaire fut chargé d'oxyde de cuivre préparé avec le nitrate et de la même espèce que celui dont nous faisons usage dans nos combustions ordinaires, avec un rouleau de cuivre métallique en avant. Ce tube fut vidé d'air, chauffé au rouge vif, et la pompe fut mise en marche et maintenue ainsi pendant environ une demi-heure. Pendant que le second vide fut obtenu, on recueillit 1^{cc}.5 de gaz qui, après les corrections ordinaires, devinrent 1^{cc}.0 de gaz normal. Ce gaz fut entièrement absorbé par la potasse.

Expérience II. — Dans cette expérience, le mode opératoire fut identique à celui qui avait été observé dans l'expérience I, sauf ce détail : lorsque le tube, vide d'air, eut été chauffé au rouge, la pompe ne fut pas mise en marche avant que le feu n'eût été éteint. De cette manière, l'oxyde de cuivre abandonna un gaz qui, ramené aux conditions normales, mesurait 0^{cc}.5. Après introduction d'un peu de potasse, il ne resta qu'une trace de gaz non absorbé. Cette expérience prouve donc que, si l'erreur due à l'usage de l'oxyde de cuivre, tel qu'il est ordinairement préparé pour la combustion, est assez grande pour entacher d'inexactitude la détermination du carbone, elle n'affecte pas sérieusement le dosage de l'azote. Mais ces expériences montrent aussi que l'erreur sur le carbone est moindre (d'une moitié dans l'expérience précédente), si le vide n'est pas activement maintenu pendant que le tube à combustion est porté à sa plus haute température, ou du moins les expériences semblent indiquer que l'oxyde de cuivre retient de l'anhydride carbonique à des températures inférieures au rouge, même dans le vide, tandis que le même oxyde de cuivre ne retient pas ce gaz dans un vide au rouge vif. Ce fait rappelle les relations de l'hydrogène et du cuivre métallique, dans le vide, à la pression ordinaire, qui ont été traitées devant la Société chimique à une précédente occasion. Nous inclinons à croire que la petite quantité de carbone trouvée dans l'oxyde de cuivre par la méthode du vide, s'introduit, pendant que l'on chauffe cet oxyde, par diffusion des produits de la combustion dans les creusets couverts. L'erreur peut être entièrement évitée, soit par la précaution adoptée par Frankland et Armstrong, et qui consiste à se servir d'oxyde de cuivre préparé par l'oxydation du métal à l'air, soit par l'emploi d'oxyde de cuivre chauffé au rouge dans un tube de verre, où le vide a été activement maintenu, pendant toute la durée de la période d'ignition.

Nous prenons note ici du fait que Frankland ne se sert plus de chromate plombique dans la combustion des résidus d'eau, comme cela avait été primitivement recommandé par lui et par Armstrong, mais qu'il conduit toute l'opération avec de l'oxyde de cuivre seulement.

---

(1) *Loc. cit.*, p. 93.

EXPÉRIENCE III. — Dans cette expérience, une combustion a été faite avec l'oxyde de cuivre qui avait servi dans l'expérience I, c'est-à-dire qui, dans le vide, à la chaleur rouge, avait cédé, sous forme d'acide carbonique, le carbone qu'il retenait occlus. Avec cet oxyde, on brûle 0g.,0242 d'une hématine qui, par combustion avec $PbCrO^4$, avait fourni 61.81 pour 100 de C. Dans la combustion dont il s'agit maintenant, elle donna 28cc.1 de CO^2 et 1cc.7 de N ramenés aux conditions normales, ce qui correspond à 62.25 pour 100 de C et à 8.78 pour 100 de N ou au rapport de $\frac{N}{C} = \frac{1}{8.2}$. D'après plusieurs analyses élémentaires, nous avons établi la formule de cette hématine, qui est $C^{32}H^{32}FeN^4O^6$. Cette formule, où l'azote est au carbone dans le rapport de 1 à 8, exige 61.53 pour 100 de C et 8.97 pour 100 de N.

Nous avons ensuite brûlé dans le vide, avec des précautions analogues, les substances suivantes :

EXP. IV. — Acide urique, 0gr.0845 ont donné 57cc.7 de CO^2 et 23cc.3 de N.

EXP. V. — Urée, 0gr.0350 ont donné 15cc.6 de CO^2 et 13cc.2 de N.

EXP. VI. — Leucine, 0gr.0408 ont donné 41cc.3 de CO^2 et 3cc.6 de N.

EXP. VII. — Bromobiliverdine, 0gr.0282 ont donné 22cc.4 de CO^2 et 1cc.38 de N = 6.12 pour 100 de N.

EXP. VIII. — Bilirubine, 0gr.0483 ont donné 9.96 pour 100 de N.

EXP. IX. — (Choline HCl)^{2}PtCl^4, 0gr.0536 ont donné 4.20 pour 100 de N.

EXP. X. — Myéline (des globule du sang), 0gr.0246 ont donné 2.54 pour 100 de N.

Si nous considérons ces expériences comme ayant été faites pour déterminer la composition de substances qui n'avaient pas été préparées pour cet usage, bien que la composition de quelques-unes d'entre elles fût déjà connue d'après des analyses antérieures, tandis que d'autres avaient été préparées conformément aux meilleures règles et que les essais courants témoignaient de leur pureté; ces expériences à ce point de vue ne sont pas satisfaisantes. Le carbone varie de manière à être tantôt en défaut, tantôt en excès.

TABLEAU MONTRANT LES ATOMES DE CARBONE TROUVÉS, POUR N = 1.

Substance.	Formule.	Atomes de carbone.
Hématine	$C^{32}H^{32}FeN^4O^6$	8.2
Acide urique	$C^5H^4N^4O^3$	1.27
Urée	CH^4N^2O	0.561
Leucine	$C^6H^{13}NO^2$	5.7
Bromobiliverdine	$C^8H^8BrNO^2$	8.1
Bilirubine	$C^9H^9NO^2$	8.4
Choline	$(C^5H^{13}NO, HCl)^2PtCl^4$	5.7
Myéline	$C^{72}H^{164}N^3Ph^2O^{14}(CdCl^2)^2$	26.0

La combustion par les procédés ordinaires paraît donc actuellement plus apte à donner la composition centésimale des substances organiques, lorsque cette composition peut être contrôlée par la théorie atomique. Pour beaucoup de substances ce résultat peut s'expliquer par la difficulté bien connue de brûler le carbone entièrement sans l'aide de l'oxygène gazeux. Cependant le dosage du carbone paraît être la partie la moins importante du procédé qui peut servir, malgré ses défauts, à déterminer la proportion entre le carbone et l'azote. Comme la méthode du vide ne peut être employée pour la détermination de l'hydrogène, il faut faire en même temps une combustion par le procédé ordinaire pour déterminer la proportion centésimale de cet élément. On peut toujours effectuer en même temps un dosage exact du carbone.

Considéré seulement comme une méthode pour déterminer la quantité d'azote dans n'importe quelle substance organique, le procédé du vide paraît excellent, et moins incommode que le procédé ordinaire, dans lequel l'air est déplacé par CO^2. Cela résulte, avec évidence, de la comparaison des résultats de quelques unes des analyses déjà données avec les nombres relatifs exigés par la théorie :

	N pour 100.	
	Théorie.	Trouvé.
Hématine, Exp. III	8.97	8.78
Acide urique, Exp IV	33.33	33.06
Urée, Exp. V	46.66	47.18
Leucine, Exp. VI	10.68	11.03
Bromobiliverdine, Exp. VII	6.08	6.12
Bilirubine, Exp. VIII	8.58	9.06
Chloroplatinate de choline, Exp. IX	4.52	4.20
Myéline, Exp. X	2.24	2.54

Si, cependant, l'expérimentateur veut prendre la peine de combiner la méthode du vide avec la méthode de déplacement, dans laquelle on emploie le bichromate de potasse et le carbonate de soude, comme source de CO^2 (1), s'il soumet sa potasse caustique et le mercure à l'action du vide pendant quelque temps, nous croyons que l'on peut ainsi faire des analyses d'azote qui surpassent toutes les autres en exactitude et au cours desquelles on n'aperçoit pas même dans le tube à gaz cette bulle obstinée qui a fait le désespoir de tant d'expérimentateurs parmi les meilleurs.

Les exemples suivants démontrent quelle est la valeur de cette méthode de combustion pour révéler la présence de l'azote :

Expérience XI, faite avec un corps obtenu dans l'électrolyse de la myéline qui contient elle-même de l'azote.

$0^{gr}.0038$ ont donné $33^{cc}.1$ de CO^2 normal, et $0^{cc}.39$ de N normal.

Expérience XII, ayant trait à une substance similaire,

$0^{gr}.0238$ ont donné $33^{cc}.1$ de CO^2 et 0 centimètre cube de N; tous deux dans les conditions normales.

c'est-à-dire que ces deux substances contenaient, comme on s'y attendait, des traces d'azote provenant de ce que l'électrolyse n'avait pas été poussée jusqu'au bout.

L'expérience XIII fut faite avec un produit rouge de l'urine, nommé *urrhodine* et regardé généralement comme identique avec le rouge d'indigo,

$0^{gr}.0178$ ont donné 26 centimètres cubes de CO^2 normal et $0^{cc}1$ de N normal

ce qui prouvait que cette substance n'était pas azotée et qui, par conséquent, enlevait toute raison d'être à la supposition d'identité.

Le procédé du vide semble donc susceptible de recevoir une nouvelle application pour la détermination de l'azote dans quelques sels ammoniacaux.

Expérience XIV. — Pendant une recherche, sur laquelle nous ne voulons pas insister ici, nous avons obtenu une base volatile qui a été convertie en sulfate, puis redissoute dans l'alcool absolu et bouillant, abandonnée à la cristallisation et analysée.

$0^{gr}.0218$, brûlés dans le vide, ont donné $4^{cc}.91$ de N normal = 21.23 pour 100 d'azote.

Le sulfate d'ammonium $(NH^4)^2SO^4$ contient 21.21 pour 100 de N. Des expériences ultérieures ont prouvé que la substance était ce sel.

Expérience XV. — Du chlorure d'ammonium a été soumis à la combustion dans le vide.

$0^{gr}.0210$ ont donné $4^{cc}.5$ de N normal = 26.80 pour 100 de N. La théorie exige 26.16 pour 100 de N.

Expérience XVI. — Du nitrate d'ammoniaque a été brûlé de la même manière.

$0^{gr}.0190$ ont donné $5^{cc}.38$ de N normal, = 35.42 pour 100 de N. La théorie exige 35.00 pour 100 de N.

Ces expériences indiquent donc une méthode de dosage de l'azote des sels ammoniacaux qui possède des avantages marqués sur le procédé à la chaux sodée.

(1) Thudicum et Wanklyn, *Chemical Society Journal*, XXII, 1869, p. 293.

THALLÈNE. — SON ORIGINE ET L'HISTOIRE DE SA DÉCOUVERTE

Par Henry Morton, Ph. D. (1),
Président du Stevens Institute of Technology, Hoboken N. J. États-Unis

Comme cette substance a été récemment produite dans une condition impure et dans une quantité considérable, et qu'elle a été distribuée sous une variété de noms, j'ai cru anticiper des discussions en appelant l'attention des chimistes sur la véritable relation des mélanges différents qu'on en connaît à présent.

En Amérique, on distille ordinairement le pétrole à deux reprises.

D'abord, on le réchauffe dans de grands alambics jusqu'à ce qu'on ait chassé toutes les huiles légères qui consistent principalement en benzine et en huiles d'illumination; il reste une substance, nommée *goudron de pétrole,* d'une densité d'environ 20° Baumé.

On transfère ensuite ce reste à d'autres alambics plus petits et souvent opérés par d'autres personnes qui en tirent les huiles lubrifiantes et la paraffine.

Les alambics qu'on emploie pour cet effet sont des cylindres verticaux, 9 pieds de diamètre et 3 à 4 pieds de hauteur. On les environne de briquetage dont les parois servent d'évent par lequel tous les produits de combustion sont forcés de passer. La condensation est opérée comme d'ordinaire. Au commencement de l'opération, on obtient ce qu'on appelle ici *huile légère*, dont la pesanteur spécifique est de 35 à 40° Baumé. On renvoie ce produit au manufacturier de la kérosine. Après cela, le produit augmente rapidement de poids spécifique et l'on obtient les huiles lubrifiantes et l'*huile de paraffine* qui forment la plupart de la distillation.

Vers la fin de l'opération, quand celle-ci est portée jusqu'à sa limite, que le fond de l'alambic est déjà rouge et que la formation du coke a commencé, il paraît une matière goudronneuse qui se traîne lentement du condenseur ou qui reste dans la partie supérieure même de l'alambic. C'est cette matière qui est la seule source originaire du thallène, et qu'on peut bien appeler *huile de thallène* ou *goudron de thallène* par analogie avec l'*huile de paraffine.*

C'était dans une quantité minime de cette substance goudronneuse que m'a envoyée le professeur Horsford, en février 1872, que j'ai reconnu la présence d'un hydrocarbure solide cristallin ressemblant à l'anthracène; et, quelques mois après, j'ai retiré et purifié le nouvel hydrocarbure, auquel j'ai donné le nom *thallène*, d'une plus grande quantité de goudron fournie par M. John Iruax, de Pittsburgh (2).

Ma méthode de purification était ainsi qu'il suit : En lavant ce goudron avec de la benzine (naphthe de pétrolé), on a séparé le thallène en condition impure dans la forme d'une poudre verte d'olive cristalline. En la lavant et la digérant fréquemment avec de l'alcool chaud, on en a séparé une grande quantité d'une matière brune.

Enfin, par des cristallisations répétées dans la benzole chaude, on a obtenu un thallène pur de couleur jaune et dont le point de fusion était 46° Fahrenheit.

L'analyse de cette substance, que mon ami le docteur Geo. F. Barker a eu la bonté de faire, a indiqué que la composition en est vraisemblablement identique avec celle de l'anthracène HC; mais le point de fusion, l'action des dissolvants et les réactions avec le brome, le chlore, l'acide picrique et les agents oxydants m'ont démontré que c'est, en effet, une substance totalement dissemblable.

Quelque temps après, mon ami le docteur H. C. Bolton m'a fait la faveur de me procurer une analyse du docteur Tieman, de Berlin, dont le résultat a été ainsi qu'il suit :

	Grm. Thallène.		H^2O.		H.	
I.	0.2821	donna	0.1430	=	5.63	pour 100
II.	0.2750	—	0.1412	=	5.70	—

(1) Mémoire envoyé tout traduit par l'auteur.

(2) Voir *Chemical News*, 1872, vol. XXVI, p. 274.

	Grm. Thallène.		CO^2.		
I..................	0.2821	donna	0.9622	=	93.02 pour 100
II..................	0.2750	—	0.9384	=	93.06 —

L'anthracène exige :

H........................	5.62
C........................	94.38

J'ai réussi maintenant, grâce à mon ami le professeur J.-P. Langley, de Pittsburgh, à obtenir une grande quantité de la matière crue que j'ai déjà purifiée et avec laquelle je suis occupé à étudier les dérivatifs du thallène pour en mettre au jour les véritables relations chimiques.

A l'Exposition de Philadelphie, il y avait cet été une suite de substances présentées sous les noms de *pétrozcène, carbozcène, bicarbozcène*, etc., etc., obtenues en lavant uue quantité considérable de goudron de thallène avec de la benzine, d'après le procédé que j'ai décrit en 1872, et en assujettissant le thallène impur ainsi obtenu à une distillation fractionnaire.

La bonté du docteur H.-W.-C. Tweddle, qui a préparé ces substances, m'a mis à même de les examiner, et j'ai trouvé, comme on aura peut-être deviné, qu'elles consistent essentiellement en thallène dans plusieurs degrés d'impureté. La plus pure, appelée *percarbozcène*, es à peu près aussi pure que le thallène lavé avec de la benzine et de l'alcool dans mon procédé de séparation.

Comme bien des échantillons de ces substances ont été distribués parmi les chimistes étrangers sous les nouveaux noms cités ci-dessus, je me sers de cette occasion d'appeler l'attention des savants étrangers sur la nature de ces composés et sur mes publications dans les journaux suivants :

Chemical News, 1872, vol. XXVI, p. 272;
Moniteur scientifique (Quesneville], vol. XV, p. 356;
American Chemist, vol. III, p. 162;
Philosophical magazine, vol. XLVI, p. 89;
Poggendorff Annalen, vol. CLV, p. 551.

RECHERCHE DE L'ACIDE ROSOLIQUE EN PRÉSENCE DE LA FUCHSINE

Par MM. P. Guyot et R. Bidaux.

L'acide rosolique, qui se dissout dans l'eau avec une teinte pelure d'oignon, possède la propriété de communiquer aux vins une nuance frappante de vieux bordeaux. Nous croyons utile de faire connaître aujourd'hui les réactions qui peuvent servir à le déceler, soit seul, soit en présence de la fuchsine.

Depuis longtemps déjà, on a remarqué que la fuchsine se décolore en présence de l'ammoniaque et que l'éther enlève du mélange la base colorante, qui peut être reconstituée par l'addition d'un acide. Dans ces conditions, l'acide rosolique donne une teinte rose caractéristique et ne cède rien à l'éther. Si l'on verse directement un acide dans la solution rosolique la nuance de vieux bordeaux se détruit et fait place à une teinte jaunâtre.

Chauffé avec du fulmicoton, le liquide rosolique se fixe sur la matière azotée, laquelle, bien lavée et séchée, prend une belle teinte rose en présence de l'ammoniaque. Cette réaction peut se présenter dans le courant des manipulations d'un expert chargé d'examiner des vins fuchsinés; aussi est-il bon de la signaler, car, nous soulignons le fait, elle est inverse de celle qui doit se produire. On comprend facilement l'embarras de l'expert, qui, après avoir obtenu du fulmicoton ou du papier azotique légèrement coloré, s'attend à voir la teinte disparaître pas son contact avec l'ammoniaque, et aperçoit, au contraire, une nuance rose très-vive, qui, au lieu de s'aviver sous l'influence de l'acide acétique, devient jaunâtre.

Dans un flacon contenant de l'acide rosolique ammonnical, nous avons versé de l'éther sul-

furique, puis nous avons fortement agité les liquides. Après la séparation complète des deux couches, le liquide éthéré fut décanté et versé dans une autre bouteille. Il était alors limpide et incolore; nous y ajoutâmes de l'acide acétique pur, qui ne produisit aucun changement; les deux couches se séparèrent et restèrent parfaitement blanches. Il n'y avait donc aucune coloration, ce qui démontre que, en présence de l'alcali volatil, l'éther n'enlève pas l'acide rosolique.

La réaction inverse est significative: l'acide rosolique, devenu jaune sous l'influence d'un acide, fut traité, comme précédemment, par de l'éther; le liquide supérieur, décanté et jaunâtre, fut soumis à l'action de l'alcali volatil, qui se colora en rose. Si, dans un flacon, on met de la fuchsine avec de l'acide acétique, la teinte rose ne change pas; l'éther, ajouté dans ce flacon, se colore en rose violacé. Décanté et traité par l'ammoniaque, il se forme d'abord deux couches distinctes, l'une inférieure blanche et l'autre éthérée, de fuchsine. Un excès d'ammoniaque détruit tout de suite la coloration et donne deux couches parfaitement incolores. Il est important de remarquer que, tandis qu'avec la fuchsine l'ammoniaque rend blanche la matière colorante, avec l'acide rosolique, au contraire, le même alcali développe une nuance rose, *que surnage de l'éther incolore.* Ici, c'est le *liquide aqueux* qui est coloré, tandis que si l'on acidifie de l'éther ammonical fuchsiné, c'est l'éther, s'il est en quantité suffisante, qui prend la teinte rose caractéristique. Il y a donc, dans ces expériences comparatives, deux réactions bien nettes, qui peuvent être mises à profit pour l'examen des liquides contenant les deux matières colorantes. Ces réactions fournissent le tableau suivant:

Fulmicoton ou papier azotique.	1° Ammoniaque....	Décoloration	Fuchine.
		Coloration rose	Acide rosolique.
	2° Acide acétique..	Coloration rose	Fuchine.
		Décoloration	Acide rosolique.
Éther et solution ammoniacale.	1° Ammoniaque....	Rien avec les deux matières colorantes.	
	2° Acide acétique..	Coloration rose	Fuchine.
		Rien	Acide rosalique.
Éther et solution acétique.	1° Ammoniaque...	Éther, d'abord coloré en rose, se décolorant	Fuchine.
		Coloration rose de la couche aquense...	Acide rosolique.
	2° Acide acétique..	Éther coloré en rose	Fuchine.
		Rien	Acide rosolique.

Ces réactions étant bien connues, il est facile de séparer d'une même solution les deux matières colorantes. Dans un flacon, on verse le liquide à examiner; on l'additionne d'alcali volatil, on agite avec de l'éther, puis on décante. En présence de l'aciee acétique, l'éther se colore. Cette expérience peut être contrôlée à l'aide du fulmicoton. En effet, si l'on imbibe cette matière azotée de l'éther décanté, elle se change en une matière gélatineuse rose, avec laquelle on peut obtenir les réactions de la fuchsine. Quant au liquide aqueux, il peut servir pour une contre-épreuve. L'ammoniaque qu'il contient est chassé au bain-marie; on ajoute de l'acide acétique, qui communique la teinte jaunâtre signalée précédemment. Traité alors par l'éther et l'ammoniaque, il se trouve être dans les conditions voulues pour fournir l'une des réactions mentionnées ci-dessus.

Il nous restait à savoir si, en soumettant à l'action de l'acide acétique le liquide mélangé et en traitant par de l'éther, on pouvait séparer les deux matières colorantes. Elles sont enlevées toutes deux par l'éther, versé dans un liquide acétique, qui renferme alors de l'acide rosolique jaunâtre et de la fuchsine rose. Séparé du liquide aqueux, cet éther coloré fournit une réaction très-nette. Quelques gouttes d'ammoniaque décolorent l'éther et colorent en rose la couche inférieure; la fuchsine disparaît et l'acide rosolique passe dans la solution ammonnicale.

Ce procédé, comme on le voit, ne diffère que très-peu du précédent. Le traitement primitif par l'acide acétique a pour but de rendre solubles dans l'éther les deux matières colorantes, et de les enlever de l'eau sous une forme plus concentrée. Elle n'admet aussi que deux manipulations, ce qui, en certains cas de dosage rapide, est très-important.

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'ACTION DE LA FUCHSINE NON ARSENICALE INTRODUITE DANS L'ESTOMAC ET DANS LE SANG

Par MM. V. Feltz et E. Ritter.

Depuis notre première Note du 26 juin 1876, nous avons continué nos recherches sur l'action de la fuchsine introduite dans l'estomac et dans le sang. Nous pouvons les résumer de la manière suivante :

A. *Injection de fuchsine pure dans l'estomac.* — Chez trois chiens auxquels nous avons donné journellement, et cela pendant un mois, six semaines et deux mois, des doses relativement faibles de fuchsine, pour éviter l'irritation gastro-intestinale et la diarrhée, nous avons toujours vu apparaître dans les urines, non-seulement la matière colorante, mais encore des quantités d'albumine souvent dosables, variant entre 5 et 50 centigrammes.

B. *Injection de fuchsine pure dans le sang.* — La matière colorante s'éliminant par les reins en grande partie, nous nous sommes crus autorisés à l'injecter directement dans le système veineux pour ariver à une étude complète de l'action de la fuchsine; nous avons pu constater ainsi et faire constater par la plupart de nos collègues et confrères que l'apparition de l'albumine et des cylindres granulo-graisseux dans les urines était un phénomène constant lié bien certainement à l'élimination de la matière colorante, car des injections d'eau distillée proportionnelles au poids des animaux et aux doses des solutions de fuchsine que nous avions employées n'ont jamais produit de semblables effets.

Des autopsies nombreuses de chiens morts ou sacrifiés nous ont montré des lésions certaines de la substance corticale des reins.

Les phénomènes pathologiques ne se bornent pas toujours à une perte de poids, à l'apparition de cylindres granulo-graisseux et à la survenance de quantités plus ou moins fortes d'albumine; nous possédons, en effet, actuellement un chien qui, à la suite d'une seule injection, pratiquée le 19 octobre 1876, de 0gr,016 de fuchsine par kilogramme de son poids, ne présente pas seulement de l'albuminurie, mais des signes manifestes d'hydropisie générale: l'abdomen, la peau du ventre et les membres sont tellement infiltrés que nul doute n'est possible. Il ne peut être question d'un accident d'opération, car la plaie est depuis longtemps cicatrisée ; parallèlement au gonflement œdémateux, une maigreur extrême s'est établie.

Nos expériences ont toutes été faites avec la fuchsine non arsenicale ; nous pouvons ajouter que les caramels fuchsinés qui ont servi à colorer les vins sont presque toujours arsenicaux.

NOTE SUR UN PROCÉDÉ DE RECHERCHE DE LA FUCHSINE DANS LES VINS

Par M. Fordos.

(Note présentée à l'Académie des sciences.)

Ayant eu l'occasion, dans ces derniers temps, d'examiner différents échantillons de vin dans le but d'y rechercher de la fuchsine, j'ai été conduit à employer un procédé d'analyse qui me paraît supérieur à tous ceux qui ont été publiés jusqu'à présent, tant par la facilité et la rapidité de son exécution que par la netteté des résultats qu'il fournit.

Voici comment j'opère :

Je prends 10 centimètres cubes de vin que j'agite vivement, pendant quelques secondes, avec 10 gouttes ou 1 centimètre cube d'ammoniaque pure, dans un tube à essai ; j'ajoute 10 centimètres cubes de chloroforme que je mêle avec le vin ammoniacal, en renversant le tube plu-

sieurs fois sur lui-même, sans agiter, afin d'éviter de l'émulsionner, et de retarder ainsi sa séparation du mélange; je verse le tout dans un entonnoir de verre à robinet. Lorsque le chloroforme a gagné le fond de l'entonnoir, j'ouvre le robinet, et je recueille le chloroforme dans une capsule de porcelaine, que je place sur un bain de sable; je mets dans le chloroforme un petit morceau d'étoffe de soie blanche, et je chauffe; à mesure que le chloroforme se volatilise, entraînant avec lui l'ammoniaque, la fuchsine apparaît (si le vin en contient) et colore la soie en rose. Vers la fin de l'opération, j'ajoute un peu d'eau et je continue à chauffer : j'arrive ainsi à fixer toute la matière colorante sur l'étoffe de soie ; celle-ci prend une coloration rose plus ou moins foncée, suivant que le vin renferme plus ou moins de fuchsine. Lorsque l'on expérimente avec du vin pur, la soie ne se colore pas en rose.

On peut s'assurer que la coloration est bien due à la fuchsine : il suffit, pour cela, de mettre le morceau de soie dans un peu d'ammoniaque ; la coloration ne tarde pas à disparaître, et elle reparaît si on chauffe pour chasser l'ammoniaque.

Le procédé d'analyse que je viens de décrire permet de déceler dans les vins une quantité très-petite de fuchsine, $^1/_{10}$ de milligramme par litre ; on pourrait même arriver à en découvrir une quantité presque infinitésimale, en concentrant le vin avant de le soumettre à l'analyse, et en fixant la fuchsine sur un très-petit morceau d'étoffe.

Le même procédé pourra servir, je crois, à doser approximativement la fuchsine dans les vins, en tirant parti des différentes teintes roses que l'on obtient avec des doses variables de cette matière colorante.

On pourrait opérer de la manière suivante :

On formerait une échelle chromatique, en opérant sur des vins fuchsinés d'une composition connue avec des morceaux de soie de même dimension et pris sur la même pièce d'étoffe, et l'on se servirait de morceaux de soie pareils dans l'analyse des vins fuchsinés : il ne resterait plus qu'à comparer la teinte obtenue aux teintes de l'échelle chromatique pour connaître la quantité de fuchsine.

C'est là une étude que je me propose de faire; car il me paraît très-utile, au point de vue hygiénique, comme au point de vue judiciaire, de connaître la quantité de fuchsine contenue dans les vins colorés par cette substance.

Deuxième note sur la recherche de la fuchsine dans les vins.

Par M. Fordos

(Note présentée à l'Académie des sciences.)

Le procédé, pour rechercher la fuchsine dans les vins, que j'ai présenté à l'Académie dans la séance du 20 novembre, conduit, en suivant la marche que j'ai indiquée, à déceler des traces de cette matière colorante; il est d'une exécution rapide, mais il exige l'emploi de vases et ustensiles qui ne permettraient pas de l'appliquer facilement chez les détenteurs de vins fuchsinés.

On peut, en y apportant quelques modifications, arriver à un procédé très-rapide et praticable partout. Mais, avant d'exposer ces modifications, et pour mieux les faire comprendre, je crois utile de donner les résultats que j'ai obtenus, en étudiant l'action dissolvante du chloroforme sur la fuchsine.

Le chloroforme, privé d'eau, dissout lentement un peu de fuchsine et prend une faible coloration rose-violet. Si l'on agite la solution avec de l'eau, celle-ci enlève la matière colorante, et le chloroforme redevient incolore. Si l'on filtre la solution, le chloroforme passe incolore, et la fuchsine se dépose sur le filtre.

Quand on agite du chloroforme avec une solution hydro-alcoolique de fuchsine (alcool 14 pour 100), on obtient une émulsion rouge, et le chloroforme ne se colore pas.

Le chloroforme ne se colore pas davantage quand on l'agite avec du vin fuchsiné (1 centigramme de fuchsine par litre) ; il produit seulement une émulsion rouge-violet assez persistante.

Les modifications que j'ai apportées à mon premier procédé constituent deux modes opératoires, peu différents, fondés sur l'insolubilité de la fuchsine dans le chloroforme en présence de l'eau.

Premier mode opératoire. — On traite 10 centimètres cubes de vin par 1 centimètre cube d'ammoniaque pure et 10 centimètres cubes de chloroforme, comme je l'ai indiqué dans ma première note, en ayant bien soin, pour mélanger le chloroforme, de renverser le tube plusieurs fois sur lui-même, et non d'agiter, afin d'éviter de l'émulsionner. On sépare le chloroforme, à l'aide d'un entonnoir à robinet, et on le recueille dans un tube à essai; on ajoute un peu d'eau de manière qu'il y en ait environ 1 centimètre cube au-dessus du chloroforme; on sature par un excès d'acide acétique pur : la fuchsine reproduite se sépare du chloroforme et le surnage sous forme de solution aqueuse plus ou moins colorée.

Ce mode d'essai peut être exécuté en trois minutes ; il permet de constater, d'une manière certaine, la présence de la fuchsine dans des vins qui n'en contiennent que 1 milligramme par litre, et même une quantité moindre.

Deuxième mode opératoire. — On mélange dans un tube à essai le vin, l'ammoniaque et le chloroforme comme précédemment, en ne prenant cependant, pour 10 centimètres cubes de vin, que 10 gouttes d'ammoniaque et 5 centimètres cubes de chloroforme ; lorsque ce dernier a gagné le fond du tube, on y fait tomber un cristal d'acide citrique de moyenne grosseur, du poids de 2 à 3 grammes; l'acide sature l'ammoniaque et reproduit la fuchsine qui se dépose sur le cristal avec sa belle couleur rouge-violet. Toutefais le dépôt de la fuchsine n'est pas instantané; il se fait même avec une certaine lenteur, mais, au bout de quelques secondes, il commence à se produire, et sa belle couleur suffit pour indiquer la présence de cette matière colorante; on accélère le dépôt de la fuchsine en plongeant le tube dans de l'eau à la température de 40 à 50 degrés.

Il est important de ne pas employer un excès d'ammoniaque (10 gouttes suffisent); car un excès de ce réactif a pour effet de retarder le dépôt de la fuchsine.

On doit aussi prendre garde de confondre avec la fuchsine un peu de matière colorante du vin, que le cristal d'acide entraîne quelquefois avec lui, en traversant ce liquide avant d'arriver au chloroforme; la matière colorante du vin se trouve sur les angles du cristal et ne présente pas la couleur rouge-violet de la fuchsine, qui colore l'ensemble du cristal et ne se montre qu'au bout de quelques secondes.

Il ne faudrait pas remplacer l'acide citrique par de l'acide tartrique; ce dernier acide produit du bitartrate d'ammoniaque, qui trouble le chloroforme et masque partiellement le dépôt de la fuchsine.

Par suite des précautions qu'il y a à prendre, ce mode opératoire est moins sûr que le précédent, lorsque les vins ne renferment que très-peu de fuchsine.

Les deux modes opératoires que je viens de décrire pourraient être appliqués sur place dans les expertises; et, comme les quantités de vin, d'ammoniaque et de chloroforme n'ont pas besoin d'être dosées rigoureusement, pour aller plus vite, on prendrait approximativement les quantités de vin, d'ammoniaque et de chloroforme indiquées dans chacun des modes opératoires.

DOSAGE DES MATIÈRES SUCRÉES AU MOYEN DES LIQUEURS TITRÉES

Par M. Eug. Perrot.

L'emploi des liqueurs cuivriques alcalines présente toujours de sérieuses difficultés.

Ces liqueurs s'altèrent facilement; sous l'influence de la lumière, elles laissent déposer une certaine quantité de cuivre, ce qui fait varier le titre. D'autre part, il n'est pas toujours facile de saisir la fin de l'expérience, ce qui rend l'emploi de pareils réactifs peu pratique dans des mains non expérimentées.

Pour remédier à ces inconvénients et rendre l'usage de la liqueur de Fehling beaucoup plus commode, j'ai essayé plusieurs moyens; celui auquel je me suis arrêté, comme étant à la fois le plus sensible et le plus exact, est assez semblable à celui que M. Buignet emploie pour le titrage du cyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique.

Voici comment on procède :

1° On prépare une solution normale de cuivre en dissolvant 39gr.275 de sulfate de cuivre pur et parfaitement desséché entre plusieurs feuilles de papier à filtrer; on ajoute à cette dissolution assez d'eau distillée pour faire 1000 centimètres cubes. Chaque centimètre cube de cette liqueur contient 0gr.01 de cuivre;

2° D'un autre côté, on dissout environ 25 grammes de cyanure de potassium pur, dans un litre d'eau distillée;

3° Enfin, l'on prépare 1 litre de liqueur de M. Violette ou celle de M. Possoz, sans qu'il soit nécessaire de s'assurer de son titre.

On prend alors 10 centimètres cubes de la solution de cyanure, au moyen d'une pipette graduée, en ayant soin que celle-ci plonge dans la liqueur; dans aucun cas il ne faut y porter la bouche; les propriétés toxiques de ce corps; doivent faire prendre dans son usage de grandes précautions.

Ces 10 centimètres cubes sont placés dans un ballon; on y ajoute à peu près 20 centimètres cubes d'ammoniaque; on entretient ce liquide, pendant la durée de l'expérience, à une température d'environ 60 à 70 degrés. Au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, on verse dans le ballon la solution de sulfate de cuivre, jusqu'à ce qu'il se manifeste la teinte bleue caractéristique des sels de cuivre dans l'ammoniaque. Tant qu'il n'y a pas un léger excès de cuivre, la liqueur doit rester complétement incolore; en cas de précipité, on ajoute encore un peu d'ammoniaque.

On lit sur la burette le volume employé, ce qui indique la quantité de cuivre qui a été nécessaire à produire la réaction. D'après cet essai, l'on connaît le titre de la solution de cyanure, que l'on doit titrer de même à chaque série d'essai.

Dosage du sucre dans la betterave, le jus de betterave et les pulpes.—L'on prend un poids connu de la betterave, 20 grammes par exemple, ou 20 centimètres cubes du jus, que l'on fait bouillir pendant vingt minutes environ, avec 100 centimètres cubes d'eau distillée et un ou deux grammes d'acide chlorydrique; on complète après refroidissement le volume de 200 centimètres cubes. On prélève 40 centimètres cubes de cette liqueur, que l'on fait bouillir au bain-marie avec 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling ou autre. Quand l'action est terminée, la liqueur cuivrique doit être en excès; on ajoute de l'eau distillée, et on jette le tout sur un filtre sans pli; on lave le précipité à l'eau chaude quand le lavage paraît complet; on traite le précipité par une petite quantité d'acide azotique étendu et contenant quelques traces de chlorate de potasse; l'oxydule de cuivre se dissout (cette opération se fait sur le filtre même); on lave bien le filtre avec de l'eau acidulée; la liqueur filtrée est additionnée d'assez d'eau pour faire le volume de 10 centimètres cubes, par exemple.

On emplit la burette graduée avec cette liqueur et l'on verse comme ci-dessus, dans la solution titrée ammoniacale de cyanure de potassium.

La lecture indique la quantité de cuivre employée; or, on sait par le premier essai combien 10 centimètres cubes de cyanure exigent de cuivre. On ramène cette quantité au volume total de la solution provenant de l'oxydule pour avoir son titre.

Comme ce cuivre provient de la réduction opérée par le sucre, rien n'est plus facile que de savoir combien de sucre existait dans la solution soumise à l'expérience en partant de la connaissance que 5.000 de sucre égalent 9.298 de cuivre.

Dosage du sucre dans les écumes de défécation. — Pour faire l'essai saccharifère d'un échantillon d'écumes de défécation, l'on en prend 100 grammes que l'on délaye dans un grand vase à précipité avec 380 centimètres cubes d'eau distillée, puis on ajoute 20 centimètres

cubes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque. Après avoir trituré la masse avec une baguette, et après un repos suffisant, tout les sucrates sont détruits et le sucre libre reste en solution. L'on jette alors le tout sur un filtre, et l'on ne recueille que 200 centimètres cubes que l'on place dans un ballon et auxquels on ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de 9 fois son poids d'eau, et pour éviter que la liqueur se colore, on fait l inversion par une ébullition de vingt minutes au bain-marie. Une fois la liqueur refroidie, l'on complète le volume de 400 centimètres cubes par de l'eau distillée. Si la liqueur était louche, il serait urgent de filtrer à nouveau.

Cette liqueur représente donc exactement 50 grammes d'écumes; on en prend 20 centimètres cubes que l'on fait bouillir avec 20 centimères cubes de liqueur cupro-sodique et l'on opère ensuite comme ci-dessus.

Les essais des sirops, masses cuites, sucre premier et deuxième jet se font de même, en prenant toutefois des poids proportionnels à la quantité de sucre que ces matières renferment.

La recherche du glucose se fait de même, à cela près que l'on prend des poids plus considérables de substance qu'il est inutile de faire l'inversion, et qu'enfin le calcul diffère ence que si 5gr.000 de sucre égalent 9.298 de cuivre; il faut 5.263 de glucose pour réduire la même quantité de cuivre.

Ce procédé est également applicable au dosage de la lactine dans le lait, et celui du sucre de diabète dans les urines.

Tel est le mode opératoire que nous employons depuis quelque temps avec succès ; il se recommande par sa grande sensibilité, il n'exige pas beaucoup plus de temps et évite les tâtonnements qui accompagnent toujours les autres méthodes, où il faut saisir une décoloration au sein d'une liqueur souvent colorée elle-même.

NOIR D'ANILINE

Procédé de MM. Kœchlin frères, pour éviter le verdissage de cette couleur (1).

Les noirs d'aniline, soumis à des agents réducteurs acides, tels que l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré (soit en dissolution, soit à l'état gazeux), prennent une coloration verdâtre, due surtout à leur transformation plus ou moins complète en éméraldine, qui, bleu foncé à l'état alcalin, devient verte par les moindres traces d'acide.

Il existe un produit plus oxydé que le noir d'aniline, qui n'est plus transformé en éméraldine par les réducteurs alcalins ou acides, et que l'on obtient de la manière suivante :

Le noir d'aniline, imprimé et fixé, est terminé comme à l'ordinaire, puis soumis dans une cuve à une oxydation acide, à une température supérieure à 75° centigrades. Il ne reste plus qu'à savonner ou simplement à laver les pièces.

Parmi les oxydants qui donnent les meilleurs résultats, nous citerons : les sels de peroxyde de fer, l'acide chromique, certains chlorates facilement décomposables, comme le chlorate d'alumine, etc.

La solution ferrique se prépare soit avec un sel de fer au maximum, que l'on additionne de 1 à 1 $^1/_2$ fois son poids d'acide sulfurique à 66 degrés, pour empêcher l'oxyde de fer de se fixer sur tissu. Cette solution s'emploie à raison de 1 à 2 grammes par litre, soit 1 à 2 litres par cuve de teinture pour 6 ou 8 pièces, qu'on y manœuvre pendant une demi-heure à une heure à 80° centigrades.

---

(1) La Société industrielle, dans sa séance du 29 novembre, a décidé qu'il y avait urgence à publier sans délai cette Note, avant même qu'elle ait pu être soumise à l'examen du Comité de chimie. C'est dans cette séance que cette Note, qui avait été mise, dès le 9 avril 1876, sous pli cacheté, a été connue.

Les sels ferriques étant moins répandus dans le commerce que les sels ferreux, on préparera une solution comme suit :

Sulfate ferreux.................... 20 kilogrammes.

dissous dans :

Eau......................... 60 à 70 litres.

on y ajoute :

Bichromate de potasse............ 5 kilogrammes.
Acide sulfurique à 66 degrés.. 15 à 18 litres.

Il faut employer la proportion d'eau ci-dessus, à cause de l'échauffement de la liqueur par l'acide sulfurique et du peu de solubilité du sulfate ferrique acide. On prendra alors de 4 à 8 litres de cette liqueur et on opérera comme précédemment.

Pour le genre *noir* et *orange*, on se servira de l'*acide chromique*, à raison de 3 à 400 grammes par cuve pour 6 à 8 pièces (soit 3 ou 400 grammes de bichromate et un quart de litre d'acide sulfurique), opérant, du reste, comme avec le fer. Il restera à virer à l'orange en chromate alcalin.

N. B. — Pour le genre noir et bleu solide, il faudra laisser un léger excès de sel ferreux dans la liqueur (l'acide chromique détruirait le bleu). On prendra pour la proportion ci-haut 4 kilogrammes de bichromate au lieu de 5 kilogrammes.

Autre article sur la même question.

Par M. Camille Koechlin.

Lorsqu'une couleur nouvelle apparaît, la mode s'en empare et elle y fait son temps. Ce temps fut d'une période plus prodigue pour le noir d'aniline que pour tout autre. La solidité et la distinction de cette nuance en permirent un usage si varié, si général, que ce qui jadis eût marqué le deuil, était devenu nouveauté. Est-ce à cette vogue, ou serait-ce en raison de la simplicité des formes qui, au début, ne consistaient qu'en dessins massifs (fonds, pékins, pois...)? le fait est que la consommation garda un silence indulgent sur le côté faible de cette couleur, et que ce n'est que lorsqu'elle parut en impressions fines, légères, en gravures à imitations de tissus, que les récriminations vinrent à éclater de toutes parts. Ce noir qui, jusque-là, et contrairement aux autres couleurs, semblait même gagner au porter et aux lessives; ce noir qui avait résisté à toutes nos fabrications, bravé nos températures, nos acides, nos alcalis ; ce noir, sous certaines influences et emmagasinages, était sujet à verdir. Il contractait ce défaut au contact prolongé des émanations sulfureuses (acide sulfureux, sulfhydrates). C'était rencontrer son ennemi partout où la houille chauffait, où le gaz éclairait. Cette altération, de la nature de celle des fleurs roses et violettes, sous lesquelles on brûlerait des allumettes, n'est qu'une réduction momentanée et non une détérioration irrémédiable dans le genre de celle qu'éprouvait dans les mêmes circonstances la pourpre de Tyr (murexyde); le noir verdi était déjà susceptible de se refaire en grande partie au premier savonnage. Mais cette malheureuse disposition, cette teinte hideuse qui s'ensuivait, mettait sérieusement en question l'existence d'une couleur si commode à notre industrie, si on ne parvenait à réhabiliter la méfiance de la consommation. Éviter le verdissage était un problème posé aux chimistes.

Ils n'ignoraient pas une recette qui donnait un noir inverdissable. C'était celle dans laquelle le sel métallique de Lightfoot, cuivre ou vanadium, était remplacé par un ferricyanure. Cette substitution mise en pratique dans la maison Schwartz-Huguenin par M. H. Cordillot, peu de temps après la découverte du noir, exigeait, pour donner la solidité en question, ne pas verdir, qu'un vaporisage d'une durée suffisante suivît son aérage. Ce noir d'aniline n'attaquait pas les racles; il affaiblissait la fibre organique moins que tout autre; supportait le vaporisage; mais, plus cher de composition et de conservation plus éphémère, il fut à tort négligé à une époque où la question de verdissage n'était pas encore soulevée.

On avait encore pour exemple des laques noir d'aniline au fer; les gris d'aniline provenant

d'un fixage direct au chromate de potasse concentré et bouillant, ainsi que les grenats de naphtylamine obtenus par le même procédé; couleurs qui restaient insensibles aux réducteurs atmosphériques. Enfin, la pratique suivie chez quelques fabricants anglais de mater en chlorure de chaux entre l'aérage et le lavage.

La propriété exceptionnelle du noir au ferricyanure suggéra toutefois l'idée d'essayer l'action des ferricyanures sur les noirs ordinaires déjà fixés sur tissus. Sous une influence alcaline, influence si énergique sur les substances organiques, les ferricyanures n'exercèrent ici qu'une action pareille à celle des hypochlorites; le noir y rougissait sans y devenir inverdissable. Il n'en fut pas de même de l'acide ferricyanhydrique. La réaction, alors, devint identique à celle de la couleur au ferricyanure vaporisée; les noirs qui en sortaient avaient perdu toute sensibilité à l'acide sulfureux. M. Jeanmaire, qui avait imaginé ce contrôle heureux, ne parvint pas à l'utiliser en raison du bleu que cette opération déposait sur le tissu. Il eut recours à un autre composé ferrique, au nitrate acide. Les noirs y acquéraient la fixité demandée; ceux qui avaient verdi y devenaient inverdissables.

Le noir d'aniline provenant de simple aérage est donc un noir de composition inachevée. Ce fait établi, les méthodes ne restèrent pas limitées au nitrate ferrique. D'autres chimistes y ajoutèrent l'acide chromique; les chromates concentrés (précédant le nettoyage); le chlorochlorate d'alumine; procédés qui trouvaient leur application selon que le noir était accompagné ou de cachou, ou de jaune de chrome, ou de rouge garance, etc. Lorsque le procédé frères Kœchlin commença à s'ébruiter, deux chimistes, MM. Dupuis et Durand, y ajoutèrent simultanément les nitrites. Ces composés exigeraient une température moindre et seraient sans effet sur les couleurs étrangères au noir. Ces avantages engagèrent MM. Durand et Huguenin, de Bâle, à proposer au commerce un produit de leur fabrication, l'acide sulfazotique, acide que M. Guinon, de la maison Guinon, Marnas et Bonet, de Lyon, employait il y a passé quarante ans pour la fixation des cachoux.

En devenant inverdissable, le noir atteint son plus beau degré de nuance, au maximum d'oxydation le maximum de coloration. Il perd le ton violacé qui lui restait souvent, perte qui pourrait dégénérer en appauvrissement si le noir n'avait pas eu l'intensité suffisante ou que le fixateur n'ait pas été convenablement titré. Il sera toujours prudent de l'ajouter par fractions, surtout quand l'indigo fait partie de la fabrication.

Pour être rendu inverdissable, le noir ne cesse pas d'être matière colorante sensible comme toute autre aux réactions acides ou alcalines. Ces réactions ne se manifesteront toutefois que comme reflets plus ou moins roux, le vert ne sera plus à redouter.

Les procédés que MM. frères Kœchlin indiquent dans leur pli cacheté, et dont je viens de retracer à la hâte l'histoire, se pratiquent chez eux depuis un an. Les marchandises que ces messieurs avaient à l'Exposition en font foi. Ces procédés, en résumé, ne consistent pas en une recette d'un noir inverdissable, mais dans le fait de rendre inverdissable tout noir d'aniline ou dérivé de noir ou couleur alcaloïdale analogue.

(*Industriel Alsacien* du 11 décembre 1876.)

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 20 novembre. — Observations méridiennes de petites planètes; par M. Le Verrier.

— Tables de la planète Uranus, fondées sur la comparaison de la théorie avec les observations; par M. Le Verrier.

— Sur les propriétés physiques et chimiques du ruthénium, par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray. Dans un Mémoire précédent (1), les deux habiles chimistes ont donné les méthodes qui leur ont permis de donner au platine et à l'iridium une pureté complète et d'établir

(1) *Monit eurcsientifique*, janvier 1876, p. 75.

leur densité; il leur reste aujourd'hui à aborder l'étude des métaux légers de la mine de platine en commençant par le ruthénium. — Les auteurs ont obtenu le ruthénium à l'état cristallisé; sa densité à zéro a été trouvée de 12,261, tandis que l'osmium, la plus dense de toutes les substances connues et des métaux du platine, est de 22,147. Cette densité de l'osmium se rapporte au métal cristallisé parfaitement pur, c'est-à-dire complétement transformable en acide volatil vers 100 degrés, quand on le chauffe dans une atmosphère d'oxygène, ce qui n'a lieu pour aucun autre métal du platine.

Le ruthénium, chauffé dans l'oxygène, ne se transforme pas, comme l'osmium, en un produit volatil acide à 100 degrés, il donne un oxyde RuO^2, qui ne se sublime sensiblement qu'à la température du rouge vif.

Pour obtenir l'acide hyperruthénique RuO^4, il faut attaquer le ruthénium, bien dépouillé d'osmium, par un mélange de nitre et de potasse. On le transforme ainsi en ruthéniate jaune-orangé soluble, et la dissolution de ce sel saturée par le chlore et distillée au bain-marie dans un courant de ce gaz donne l'acide hyperruthénique volatil, qui se condense en globules ou en cristaux jaune d'or. Enfin il existerait un acide ruthéneux RuO^3.

— Nouvelles recherches sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension; par M. Berthelot. L'auteur présente la suite de ses recherches sur les actions chimiques de l'électricité. Il a examiné quelles relations peuvent exister entre ces réactions et le signe ou la tension de l'électricité.

L'ozone se forme pareillement sous l'*influence des deux électricités*. Cependant l'électricité positive produit plus d'ozone dans la plupart des cas et c'est seulement sous l'influence des fortes décharges qu'il se forme en abondance; ce qui est conforme aux observations antérieures. Avec des étincelles longues de 1 centimètre et un condensateur, on obtient, par influence et après six heures, 5 à 6 pour 100 d'ozone; tandis qu'avec des étincelles de $^1/_2$ millimètre, au bout du même temps et malgré le nombre bien plus grand de ces étincelles, la dose d'ozone formée par influence ne surpasse pas 1 à 2 millimètres.

Dans aucune des expériences faites par influence, il n'a pas été possible de constater la moindre trace de composés nitreux, en opérant avec l'azote et l'oxygène, secs ou humides.

L'acétylène, au contraire, se manifeste en quantité notable dans les vapeurs des composés organiques, enfermés avec l'azote dans des tubes qui contiennent une armature métallique influencée par les décharges de la machine de Holtz.

L'absorption de l'azote par les composés organiques s'opère également sous l'influence des deux électricités; elle a lieu tout aussi nettement avec les tensions les plus faibles qu'avec les tensions les plus fortes, mais dans un temps plus long.

En opérant dans des conditions comparatives et avec de très-faibles tensions, on a trouvé la fixation de l'azote surtout abondante avec le papier, moindre avec l'éther et bien moindre encore avec la benzine; diversité qui répond à la stabilité inégale de ces principes et à la nature diverse des principes azotés qui en dérivent. Avec le papier, notamment, il se produit à la fois des composés azotés insolubles, très-peu colorés, qui restent fixés sur la fibre ligneuse, et des corps azotés solubles et presque incolores, qui se condensent sur la lame de platine; ces derniers renferment de telles doses d'azote qu'ils fournissent de l'ammoniaque libre, bleuissant le tournesol rougi, par la seule action de la chaleur, même sans aucune addition de chaux sodée.

De l'ensemble des recherches de l'auteur, on peut établir la formation de l'ozone et la fixation de l'azote sur les composés organiques.

— Sur la composition de quelques phosphites; par M. Wurtz.

— Sur les quantités de pluie tombées à Rome pendant cinquante ans, de 1825 à 1874; par le P. Secchi. L'époque du maximum correspond à la fin d'octobre et au commencement de novembre.

Les extrêmes des quantités annuelles sont: un maximum de 1050^{mm} 30 en 1872; et un minimum de 319^{mm} 46 en 1834.

— Organisation d'un nouvel observatoire météorologique au Monte Calvo, observations météorologiques dans les environs de Rome; par le P. Secchi.

— Sur les modifications de l'acide élæomargarique produites par la lumière et par la cha-

leur. Mémoire de M. S. Cloez. J'ai montré que l'huile extraite par la pression de la graine d'*Élæococca vernicia* fournit, par la saponification, un sel parfaitement cristallisé, dont on sépare un acide gras solide régulièrement fusible à 48 degrés.

Je désigne cet acide sous le nom d'*acide élæmargarique* : l'huile d'*Élæococca* pure en fournit environ 72 pour 100 de son poids ; il y existe en combinaison avec la glycérine, à l'état de triélæomargarine, principe immédiat neutre liquide, ayant la propriété curieuse de se solidifier sous l influence de la lumière, sans éprouver aucun changement dans sa composition élémentaire, et en conservant son état de neutralité.

Avec la dissolution alcoolique saturée à froid d'acide élæomargarique, la transformation de cet acide se fait très-rapidement sous l'influence de la lumière; on voit se former de magnifiques cristaux lamelleux, qui finissent par remplir le tube.

Ces cristaux recueillis possèdent la même composition élémentaire que l'acide élæomargarique, mais le nouvel acide qui s'est produit diffère de l'acide élæomargarique par des caractères importants, tels que le point de fusion, plus élevé de 23 degrés, et la solubilité beaucoup moindre dans l'alcool froid.

Nous désignons cet acide sous le nom d'acide élæostéarique.

Cet acide paraît être le résultat de la polymérisation de l'acide élæomargarique.

Ayant soumis les acides élæomargarique et élæostéarique seuls à l'action de la chaleur, j'ai pu constater que la transformation des acides gras solides en un produit liquide se fait déjà partiellement à 125 degrés ; mais en élevant la température jusqu'à 175 degrés et 180 degrés, la modification peut être complète après vingt heures de chauffe.

Ces deux acides solides isomères se sont transformés en un troisième acide liquide, ayant la même composition que les acides solides.

Je donne à cet acide liquide le nom d'*acide élæolique*. C'est le même acide qui existe, mélangé en petite quantité à l'acide élæostarique obtenu par l'action de la lumière sur l'acide élæomargarique ; on le trouve également parmi les produits de la saponification de l'huile d'*Élæococca* concrétée au soleil.

En résumé, mes observations sur les modifications de l'acide élæomargarique, produites par la lumière et par la chaleur, expliquent de la manière la plus satisfaisante les propriétés curieuses de l'huile d'*Élæococca*.

Cette huile contient environ 75 pour 100 de son poids d'élæomargarine ; le reste est de l'oléine ordinaire. Par la saponification, l'élæomargarine donne de l'acide élæomargarique solide et de la glycérine ; l'oléine, de son côté, fournit de l'acide oléique et de la glycérine.

Dans l'huile concrétée à la lumière, l'élæomargarine liquide se trouve changée en élæostéarine solide, accompagnée d'une petite quantité d'eléoline liquide ; quant à l'oléine ordinaire, elle n'a subi aucun changement.

Enfin, l'huile chauffée pendant longtemps à 180 degrés à l'abri de l'air perd la propriété de se solidifier à la lumière : c'est que l'élæomargarine s'est transformée complétement en élæoline.

— Sur le phénomène de la goutte noire; par M. Ch. André.

— Sur une série d'expériences relatives à l'écoulement des eaux, faites au réservoir du Furens ; par M. Graeff.

— De l'échange des gaz dans une caisse de tympan ; considérations physiologiques et applications thérapeutiques; par M. Loewenberg.

— Nouvelles observations sur la curation de la fièvre typhoïde par la médication parasiticide phéniquée (acide phénique et phénate d'ammoniaque, en boissons et en injections sous-cutanées à hautes doses.). Note de M. le docteur Déclat.

— La théorie des systèmes de soulèvement, à propos du système du mont Seny; par M. Alex. Vezian,

— Recherches sur la structure et sur la vitalité des œufs du phylloxera ; par M. Balbiani.

— Remarques assez inconvenantes à propos des observations présentées par M. Bouillaud, sur les effets produits par les sulfo-carbonates ; par M. Mouillefert.

— Expériences relatives au traitement des vignes phylloxérées, par l'acide phénique et les phénates alcalins; par M. Alph. Rommier. — « Les goudrons et la plupart des produits qui

en dérivent, appliqués à la destruction des œufs du phylloxera, sont des insecticides puissants. On doit cependant employer les goudrons avec ménagement dans le badigeonnage des corps : inoffensifs pour le bois de la souche, ils en font fréquemment périr les yeux et les bourgeons. »

M. Rommier a donc cherché à leur substituer l'acide phénique et les phénates alcalins.

Les liquides dont il s'est servi avaient la composition suivante : 1° 50 grammes d'acide phénique cristallisé et 100 grammes de carbonate de soude cristallisé par litre d'eau ; 2° 100 grammes d'acide phénique cristallisé, 100 grammes de carbonate de soude cristallisé par litre d'eau, plus 2 à 3 grammes de soude caustique pour achever la dissolution de l'acide phénique.

Ce mélange à 10 pour 100 d'acide phénique possède la propriété de mouiller facilement le bois de la vigne et de pénétrer sous les écorces en partie exfoliées ; l'auteur ne l'a jamais employé que par un temps sec.

M. Balbiani a constaté que l'acide phénique à 10 pour 100 suffisait pour détruire les œufs d'hiver au bout de vingt-quatre heures.

— Sur les conditions pratiques de l'emploi des insecticides pour combattre le phylloxera ; par M. Delachanal. — Beaucoup de phrases pour ne rien dire dans le genre de celles-ci : — Les sulfo-carbonates sont une bonne chose, surtout par la potasse qu'ils contiennent, mais il faut s'appliquer à les obtenir à bas prix. La main-d'œuvre entre pour une grande part dans les frais de traitement, mais elle peut être diminuée considérablement dans beaucoup de cas. — Mettre de côté les méthodes trop onéreuses et s'appliquer à rendre le traitement des vignes malades plus rapide et plus économique. Deux pages et demie de ces vérités de La Palisse, mais M. Dumas ne refuse jamais la place quand on a soin de dire que les sulfo-carbonates sont *une bonne chose*, et, au besoin, il rédige la phrase lui-même.

— Résultats obtenus par l'emploi des sulfo-carbonates dans les vignes du Puy-de-Dôme ; par M. Aubergier. — « Excellent effet produit, mais nécessité de les renouveler plusieurs fois, pour arriver à la destruction complète du phylloxera.

— Sur l'emploi des pyrites dans le traitement des vignes atteintes de l'oïdium ; par M. J. François. — Les vignes traitées à la pyrite se sont maintenues d'un vert noirâtre normal et pleines de vitalité, jusque après la vendange. La récolte a été plus forte dans les rapports de $^1/_{10}$ à $^3/_{10}$. Il s'y est maintenu une vitalité extraordinaire : pousses plus fortes, maintien, jusqu'aux premières gelées, du vert foncé noir des feuilles ; maturité plus rapide du raisin.

A l'égard de la maladie dite *jaunisse* (anémie), qui a pris, cette année, tant d'extension dans es vignobles du Sud-Ouest, à la suite des pluies de mai, et qui marquait par de vastes taches jaunes, que l'on avait tendance à prendre pour des taches phylloxériques, le soufrage à la pyrite a eu les meilleurs résultats : la *jaunissure* des feuilles a disparu, la maturité a été avancée et la récolte plus forte dans le rapport de 0.10 à 0.20 environ.

— Sur le mouvement gazeux dans le radiomètre. Troisième note de M. G. Salet. — La cause du mouvement du radiomètre est aujourd'hui connue : c'est la réaction mécanique d'une surface chaude sur les molécules d'un gaz raréfié. Telle est la conclusion de toutes les expériences faites par les différents auteurs qui se sont occupés de la question et de celles que j'ai présentées. L'instrument de M. Crookes a donc perdu son côté mystérieux et il devint inutile de faire intervenir dans la théorie l'action impulsive de la lumière, qui, si elle s'exerçait sur la surface éclairée des planètes avec la même intensité que dans le radiomètre, suffirait pour troubler profondément l'équilibre du système solaire.

Mais, en même temps, la théorie moderne des gaz reçoit une confirmation inattendue des plus remarquables.

— Expériences sur le radiomètre immergé ; par M. W. de Fonvielle.

— Pouvoirs absorbants des corps par la chaleur. Note de M. Aymonnet.

— Sur un procédé de titrage des sulfates alcalins ; par M. F. Jean. — La détermination quantitative de l'acide sulfurique combiné aux alcalis, potasse et soude, peut être effectuée rapidement et très-exactement au moyen d'un simple titrage alcalimétrique.

Voici la marche à suivre : La solution aqueuse de la matière dans laquelle on doit doser l'acide sulfurique combiné aux alcalis fixes est additionnée d'un léger excès d'eau de baryte, puis d'eau de Seltz. L'excès de baryte se précipite à l'état de carbonate de baryte ; mais,

comme l'acide carbonique aurait pu dissoudre du carbonate de baryte, on sépare par décantation le liquide du précipité, qui se dépose rapidement, on le porte à l'ébullition et l'on filtre le tout. En raison du carbonate de baryte, qui englobe le sulfate de baryte et agit comme l'amidon, la filtration s'opère très-facilement.

Le précipité mixte ayant été lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux du lavage ne présentent plus une réaction alcaline, le liquide filtré est additionné de teinture de tournesol, porté à l'ébullition et titré au rouge avec une solution titrée d'acide sulfurique. La quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer les alcalis mis en liberté par l'eau de baryte est exactement la même que celle qui était combinée aux alcalis, potasse et soude, dans la matière primitive.

Le titrage des sulfates alcalins s'effectue, par ce procédé, aussi rapidement que l'essai alcalimétrique d'un carbonate de soude. Je me suis assuré que, en opérant sur des solutions peu concentrées et dans les conditions sus-indiquées, les carbonates alcalins ne décomposent pas le sulfate de baryte.

Ce procédé de titrage peut être appliqué avantageusement à l'essai des sels de Stassfürt, des sels de Berre, dont l'agriculture fait un si grand emploi. Ces sels renferment, en outre des sulfates alcalins, des sulfates de chaux, de magnésie, etc., qui rendent le dosage des sulfates alcalins par les procédés ordinaires très-long, et nécessitent une analyse complète de ces sels. Par le procédé de titrage que j'indique, on n'a pas à se préoccuper des sulfates de chaux, de magnésie, etc., puisque ces bases sont précipitées par l'acide carbonique, et que, seules, la potasse et la soude des sulfates passent en solution.

Ce procédé convient également pour l'essai des salins et des carbonates alcalins; mais, dans ce cas, il faut avoir le soin, avant de traiter la matière par l'eau de baryte, de saturer l'alcali par l'acide chlorhydrique dilué.

— Sur les causes d'erreur qu'entraîne l'application de la loi des mélanges des vapeurs dans la détermination de leur densité; par MM. L. Troost et P. Hautefeuille.

— Sur la matière sucrée contenue dans les pétales des fleurs; par M. Joseph Boussingault. Les pétales renferment de notables proportions de sucre, atteignant pour les pétales fraîches normales jusqu'à 4.88 pour 100. Les feuilles cueillies en même temps que les fleurs ont fourni moins de sucre, en moyenne 2.2 pour 100. — Pendant leur exposition à l'air, alors qu'elles sont détachées de la plante, les fleurs perdent une partie de leur sucre. Cette perte tient à ce que les pétales se comportent dans l'atmosphère comme les parties du végétal non colorées en vert; elles absorbent de l'oxygène en exhalant de l'acide carbonique et du sucre est brûlé ou modifié pendant l'exposition de la fleur à l'air. L'action comburante ne s'exerce d'ailleurs que sous l'influence de l'eau de constitution, elle est ralentie pendant la dessiccation, nulle sur un organe sec. C'est pourquoi les feuilles et les fleurs, après avoir été séchées rapidement, conservent une partie du sucre qu'elles renfermaient au moment où on les a cueillies.

— Sur un procédé de recherche de la fuchsine dans les vins; par M. Fordos. (Voir cette Note plus loin.)

— Note sur la recherche de l'acide rosolique en présence de la fuchsine; par MM. P. Guyot et R. Bidaux (voir plus loin).

— Nouvelles recherches sur l'action de la fuchsine non arsenicale introduite dans l'estomac et dans le sang; par MM. V. Feltz et E. Ritter (voir plus loin).

— Note sur l'action du fer dans l'anémie; par M. G. Hayem.

— Expériences sur le pneumogastrique et sur les nerfs prétendus d'arrêt; par M. Onimus.

— Recherches sur l'urée du sang; par M. P. Picard.

— Sur la faculté qu'ont certains Acariens de vivre sans nourriture; par M. Mégnin.

— Sur des cristaux de fer oxydulé présentant une déformation singulière; par M. C. Friedel.

— Sur les figures qui se forment dans des liquides superposés quand on leur imprime un mouvement de rotation; par M. Bouquet de la Grye.

— Sur quelques particularités de la foudre; par M. E. Renou.

— Observations des étoiles filantes pendant les nuits des 12, 13, 14 novembre, à Clermont-Ferrand; par M. Gruey.

— Sur l'état actuel des phénomènes volcaniques de Carvassera; par M. de Cigalla.

Séance du 27 novembre. — Sur des cristaux d'oxyde de fer magnétique, formés pendant le grillage d'un minerai spathique; par M. Boussingault.

— Sur divers travaux d'hydraulique, exécutés par les anciens aux environs de Rome; par le P. Secchi.

— Sur la composition du coton-poudre. Note de M. F.-A. Abel en réponse à une Note de MM. Champion et Pellet (voir *Moniteur scientifique*, décembre, p. 1272). M. Abel fait connaître son avis sur la composition du coton-poudre du commerce et sur les causes qui amènent des différences assez considérables que l'on observe dans cette composition. Pour M. Abel, le coton-poudre fabriqué en grand est toujours un mélange de trinitro-cellulose et, en proportions variables, des matières suivantes : 1° produits (s'élevant jusqu'à 1 pour 100) fournis par l'action des acides sur des substances grasses ou résineuses enfermées dans les fibres du coton; 2° cellulose (jusqu'à 4 ou 5 pour 100) ayant échappé à l'action de l'acide nitrique; 3° matières minérales (jusqu'à environ 0.5 pour 100); 4° produits (s'élevant à 12 pour 100) nitrés de cellulose *moins explosibles* que la trinitro-cellulose, soluble dans des mélanges d'alcool et d'éther. C'est à la présence de ces diverses matières que sont dues les différences observées dans la composition du coton-poudre du commerce.

On peut s'expliquer facilement pourquoi les résultats fournis par le coton-poudre comprimé, dont MM. Champion et Pellet ont fait l'analyse, s'accordent avec ceux que leur a donnés un échantillon de collodion; les proportions de carbone, etc., dans *ce coton-poudre du commerce* (trinitro-cellulose *impure*), se rapprochent par hasard de celles d'un (ou d'un mélange de plusieurs) des produits inférieurs, solubles dans l'alcool et l'éther, qui servent à la préparation du collodion photographique. Quant à l'analyse du coton-poudre comprimé, elle peut être faite par le procédé ordinaire de combustion, avec la même facilité que celle d'autres corps organiques non explosibles, en raison de l'état de division extrême des particules qui composent la masse consolidée.

— Sur une nouvelle répulsion électrique et son application à la théorie des comètes; par MM. Edm. Reitlinger et Alf. d'Urbanitzki.

— De la force portative des aimants en fer à cheval; par M. V.-S.-M. Van der Willigen. — Pour saturer des aimants en fer à cheval, je les place verticalement avec leurs pôles sur les pôles d'une bobine de Ruhmkorff, dont j'ouvre et je ferme trois à quatre fois de suite le circuit; le magnétisme de mes aimants, de dimensions ordinaires, a atteint alors son maximum, même de sursaturation. Après la dernière ouverture, je fais glisser l'aimant, prudemment et sans le soulever, vers les bords des plans polaires de l'électro-aimant. Arrivé au bord, je pose le portant bien nettoyé devant l'aimant, en inclinant celui-ci lentement, tandis que ses pôles restent encore en contact avec ceux de l'électro-aimant. Aussitôt que le portant a fermé l'aimant, on peut enlever celui-ci sans le moindre effort; sa force portative est alors à peu près d'un tiers plus grande que la force portative permanente ordinaire des meilleurs aimants de M. Van Wetteren.

— Recherches sur la vitalité des œufs du phylloxera (deuxième communication); par M. Balbiani.

— Traitement des vignes phylloxérées; par M. P. Boiteau. — Deux manières de procéder, dit l'auteur, pourront et devront être employées, soit simultanément, soit séparément : il y a un *traitemont externe* et un *traitement interne*. Le traitement externe attaquera exclusivement l'œuf d'hiver. Le traitement interne aura pour effet de détruire les générations hypogées. Les deux agiront plus ou moins directement sur les individus colonisateurs, soit en les enrayant complétement après deux ou trois années, soit en les anéantissant immédiatement et du premier coup.

Aux traitements devront se joindre différents moyens préventifs qui auront pour conséquence d'empêcher le mal de pénétrer où il n'est pas encore.

Le traitement externe s'applique exclusivement à l'œuf d'hiver et, par suite de la dégéné-

rescence de la génération agame, à l'insecte hypogée dont il doit fatalement amener la disparition, sinon totale, du moins l'amoindrir tellement qu'elle ne soit plus un danger pour la vie de l'arbuste.

Le badigeonnage insecticide dont nous nous sommes servi doit rester le même dans sa composition, mais il doit être diminué dans ses doses, par suite de quelques cas d'injection de ceps, ce qui a amené la mort de leur partie aérienne.

Tout en cherchant l'efficacité d'un agent (rien des sulfo-carbonates), nous n'avons pas perdu de vue le côté économique, qui doit être le point de mire de tout promoteur, s'il veut être suivi dans ses indications.

L'huile lourde de goudron de gaz, insecticide très-puissant, est la base de notre système de traitement. Employée pure ou peu diluée, elle mortifie tous les tissus végétaux. Pour favoriser sa division et sa suspension dans l'eau, véhicule que l'on trouve partout en quantité suffisante, nous opérons de la manière suivante :

Eau chaude..........................	2 parties.
Carbonate de soude....................	1 —

La dissolution opérée, nous ajoutons :

Huile lourde..........................	3 parties.

Ce mélange aux $^{50}/_{100}$ est la solution mère qui doit servir au badigeonnage. Au moment de s'en servir on l'étend de dix fois son volume d'eau et l'on a soin de bien agiter.

Toute la surface des écorces, leurs interstices, les décollements doivent être mouillés par le liquide; il est même utile d'en laisser couler une certaine quantité autour du collet, afin d'atteindre jusqu'aux premières racines, surtout chez les jeunes vignes. Sur les vieilles vignes ou sur celles qui ont plus de dix ou quinze ans, je me borne à faire badigeonner les parties du cep qui n'ont pas atteint cet âge; et cela parce que, jusqu'ici, il ne m'a pas été possible de rencontrer d'œufs d'hiver en dehors de ces jeunes bois. Ne pas oublier, chaque fois que l'on plonge le pinceau dans le liquide, de produire un mouvement d'agitation.

Un ouvrier peut opérer ainsi quatre ou cinq cents ceps par jour. Le prix de revient, achat de matière et main-d'œuvre compris, ne dépasse pas 30 francs par hectare.

— Sur une question de balistique. Note de M. ASTIER, présentée par M. RÉSAL.

— Sur la détermination des groupes formés d'un nombre fini de substitutions linéaires; par M. C. JORDAN.

— Sur l'application des méthodes de la physique mathématique à l'étude des corps terminés par des cyclides; par G. DARBOUX.

— Construction pour un point de la courbe d'intersection de deux surfaces du centre de la sphère osculatrice de cette courbe; par A. MANNHEIM.

— Explication des actions à distance; gravitation; actions électriques. Note de M. A. PICART.

— M. LECOQ DE BOISBAUDRAN présente des cristaux de gallium. Ce sont des octaèdres tronqués par la base, très-nets.

— Sur le dosage des sucres, au moyen des liqueurs titrées; par M. E. PERROT. (Voir plus loin.)

— Recherches sur l'origine réelle des nerfs de sensibilité générale, dans le bulbe rachidien de la moelle épinière; par M. AUG. PIERRET.

— De l'action physiologique qu'exercent, sur les graines de vers à soie, des températures inférieures à zéro; par E. DUCLAUX.

— Sur la structure du bâtonnet optique chez les crustacés; par M. S. CHATIN.

— Tableau synoptique résumant la distribution des mollusques fossiles dans les couches tertiaires du bassin de Paris; par M. STAN. MEUNIER.

— Sur un silicate de baryte cristallisé, obtenu artificiellement. Note de M. F. PISANI, présentée par M. DESCLOIZEAUX. Voici dans quelles conditions ce silicate de baryte s'est produit : un flacon contenant de l'hydrate de baryte en dissolution, je constatai qu'il contenait des cristaux fort nets, transparents, incrustés contre les parois. Après avoir soumis ce composé à l'analyse, je reconnus qu'il contenait de la silice, de la baryte et de l'eau. Des mesures faites sur les cristaux et l'étude des propriétés optiques m'ont démontré que la forme appartenait au système orthorhombique.

Voici la composition de ces cristaux, composé inconnu dans la nature et parmi les produits de laboratoire :

Silice	18.1
Baryte	47.3
Eau	33.7

Ces nombres conduisent à la formule $\dot{B}a^3\dddot{S}i^2 + 2\dot{H}$.

— Sur l'étude du baromètre; par M. Wickenheimer.

— Observation de trombes descendantes, faite au cap d'Antibes, le 21 novembre 1876; par M. E. Ferrière.

— M. Becquerel présente à l'Académie la sixième édition du *Traité élémentaire d'hygiène privée et publique* de feu son fils, M. le docteur Alfred Becquerel.

— M. Daubrée présente le premier fascicule d'une publication qui vient de paraître sous les auspices du gouvernement du Brésil, les *Arehivos dos muséu nacional do Rio Janeiro.*

Séance du 4 décembre. — Sur une Note du P. Secchi, relativement à la formation de la grêle; par M. Faye.

— Indices d'un nouveau genre de mammifères édentés, fossile dans les dépôts éocènes dits de *Saint-Ouen*; par M. P. Gervais.

— Préparation de l'alcool au moyen du sucre contenu dans les feuilles de betteraves; par M, Is. Pierre.

— Sur l'emploi de l'iodure de potassium dans la colique et dans la paralysie saturnine, d'après la méthode de M. Melsens. Note de M. Jacobs. — Le médicament dirigé contre la cause de cette maladie est l'iodure de potassium. L'administration en est commencée après la cessation des symptômes aigus et après le relèvement des forces digestives. Le malade en prend 1 gramme par jour, par dose croissante de 1 gramme, jusqu'à 6, 8, 10, 12 ou 15 grammes, puis à doses décroissantes, jusqu'à la dose initiale. Aucune règle ne peut être établie pour la quantité d'iodure à administrer et pour la durée de la prise de ce médicament; la supposition de l'intensité de l'intoxication doit seule entrer en ligne de compte. Toutefois, mieux le malade supporte l'iodure, plus vite il est guéri.

La paralysie saturnine des membres supérieurs est susceptible d'être guérie par le traitement ioduré. Nous avons par devers nous quatre cas, dans lesquels nous avons obtenu une guérison complète.

— Recherches sur la dévitrification des roches vitreuses; par M. Stan. Meunier. Réponse à une Note de M. A. M. Lévy.

— Résultats obtenus par la décortication des ceps de vigne. Note de M. J. Sabaté. — L'expérience a prononcé et elle est favorable au décorticage tenté l'année dernière. Aujourd'hui les vendanges faites et les cuves écoulées, nous pouvons dire avec certitude que le travail *seul* de l'écorçage des ceps a produit des résultats concluants.

Il est impossible, en effet, de méconnaître la valeur de l'écorçage de la vigne, quand on sait, comme nous le savons, qu'une foule d'insectes nuisibles s'abritent constamment sous ses écorces, surtout pendant l'hiver.

L'écorçage n'est pas une pratique nouvelle; ce n'est pas non plus une invention récente : c'est un vieux moyen trop négligé de nos jours, qui, employé *préventivement,* donnera positivement des résultats incontestables.

Mais nous ajouterons qu'il faut, en outre de la décortication ou de tout autre moyen de destruction de l'œuf d'hiver, avoir recours à tous les moyens efficaces de destruction du phylloxera souterrain, et particulièrement *au sulfocarbonate* (cela fait plaisir à M. Dumas et assure la publication de cette Note au *Compte-rendu*), au sulfure de carbone et à tous autres insecticides. Il faut aussi, en outre et tout spécialement, *secourir* la végétation de la vigne par l'emploi des ferrugineux.

Nous reviendrons plus en détail sur le procédé de M. J. Sabaté qui nous paraît destiné à exercer la meilleure influence sur la résurrection des vignes et à rester le seul procédé pratique.

— Rapport sur les expériences faites par la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée, pour combattre le phylloxera; par M. Marion. — Le sulfure de carbone et...! *les sulfocarbonates* (cela *refait plaisir* à M. Dumas) sont des insecticides énergiques qui détruisent tous les phylloxeras qu'ils atteignent. Leur application doit être répétée pour remédier aux apparitions successives de l'insecte, etc., etc. La Compagnie paraît avoir dépensé une cinquantaine de mille francs pour formuler cette conclusion *omnibus*.

— M. E. Duchemin adresse une Note relative aux résultats des expériences faites sur sa boussole à aimants circulaires, à bord des navires *le Laplace, l'Atalante* et *la Corrèze*. On trouvera ces rapports dans notre dernier numéro de décembre.

— M. H. Baillon prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de botanique, par le décès de M. Ad. Brongniart.

— M. F.-A. Abel présente un Mémoire imprimé en septembre 1865 et paru dans le volume XVIII du *Journal of the chemical Society* et ayant pour titre : « Notes sur les composés de cuivre et de phosphore. » Dans cet écrit l'auteur étudie les propriétés des combinaisons phosphorées du cuivre, sous le rapport de leur résistance, de leur dureté, de leurs qualités pour le moulage, et de leurs diverses applications à l'outillage militaire ou aux besoins de l'industrie, etc., etc.

Evidemment ce Mémoire n'a pas été connu en France et, comme le *Moniteur scientifique* ne peut pas tout traduire, il l'a passé sous silence avec tant d'autres choses.

Comme ce sont MM. de Ruoltz et Fontenay qui sont à peu près les seuls qui aient sérieusement poursuivi l'application du bronze phosphoré, il est bon de rappeler que leurs essais pour la fabrication de plusieurs pièces d'artillerie de 12 datent de 1854 ainsi que le prouve une description portant le visa du maréchal Vaillant, du 19 juillet 1854.

Depuis 1854 jusqu'à 1861, divers documents concernant les applications *industrielles* faites par ces ingénieurs, avec le cuivre phosphoré ont été imprimés et publiés en Angleterre, en Belgique et en France.

— Règle en platine iridié de l'Association géologique internationale. Lettre de M. G. Matthey à M. le secrétaire perpétuel.

Le platine et l'iridium, qui entrent dans la composition de cette règle, ont été préparés par les procédés de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, et ont été, préalablement à leur fusion, analysés dans leur laboratoire. On procéda à la fonte des matières en opérant chaque fois sur :

Platine	450 onces.
Iridium	55 —

Cinq lingots ainsi préparés furent coupés en petits fragments au moyen de la presse hydraulique. Ces fragments furent ensuite fondus ensemble dans le même fourneau et longtemps maintenus à l'état liquide par le feu du gaz de l'éclairage et de l'oxygène.

Le nouveau lingot fut forgé (la paume du marteau pilon et l'enclume étaient en acier poli et constamment frottés), puis laminé; les lames bien décapées furent encore fondues dans un four parallélipipédique et donnèrent une masse métallique paraissant très-homogène, sans aspérités, sans crevasses, tout aussi bien sur le fond que sur les côtés et à la surface. Après un premier forgeage, on obtint une barre de 35 centimètres de longueur, 75 millimètres de largeur et 25 millimètres d'épaisseur, qui pesait :

Dans l'air	$15^{kgr}.105$.
Dans l'eau à 70° Fahrenheit	$14^{kgr}.405$.

ce qui donne une densité à zéro de 21.522.

Un tiers de la barre fut coupé et les deux autres tiers forgés et fortement écrouis avaient les dimensions suivantes : 95 centimètres de longueur, 25 millimètres de largeur et 20 millimètres d'épaisseur.

Le barreau pesait :

Dans l'air	$10^{kgr}.814$.
Dans l'eau à 60° Fahrenheit	$10^{kgr}.315$.

Sa densité à zéro était de 21.648.

Le barreau fut laminé sous des cylindres polis, amené à très-peu près à la dimension requise, 5 millimètres d'épaisseur sur 21 millimètres de largeur ($4^m.10$ de longueur). Enfin la forme parfaitement rectangulaire fut donnée à la règle en la faisant passer plusieurs fois au travers du trou d'une filière en acier.

A chaque passe on a recuit la règle à la plus haute température, au moyen d'un très grand chalumeau à gaz alimenté par l'oxygène, et on l'a fait passer par le même trou, la chauffant chaque fois jusqu'à ce qu'elle n'y subît plus de pression et qu'elle n'acquît plus d'allongement sensible.

Après chaque passe, soit sous le marteau pilon, soit sous le laminoir, soit au travers de la filière, la matière, chauffée soit dans un grand moufle, soit au chalumeau, était décapée par du borax fondu et de l'acide chlorhydrique concentré.

La règle, telle que nous avons l'honneur de la présenter à l'Académie, doit recevoir encore des constructeurs, MM. Brünner, à qui elle sera livrée, un finissage qui donnera à la surface toute la beauté qu'elle n'a pas encore à l'état brut, mais que sa matière est susceptible d'acquérir au plus haut degré.

Cette présentation donne lieu à des communications de MM. Henry Deville, Tresca et Dumas.

— Observation d'une étoile nouvelle dans la constellation du Cygne. Lettre de M. J. Schmidt, directeur de l'Observatoire d'Athènes, communiquée par M. Le Verrier. — « Le 24 novembre 1876, à 5 h. 41 minutes du soir, j'ai vu une étoile nouvelle de troisième grandeur, au zénith, près de ρ du Cygne.

L'observation au réfracteur de l'Observatoire, à 9 h. 30 minutes, a donné la position suivante de cette étoile :

$$1876{,}0\ldots\ldots \quad \mathcal{A} = 21^h\,36^m\,50^s,0, \quad \mathcal{D} = +\,42°\,19'\,26''.$$

La position, réduite à 1855, devait être

$$1855{,}0\ldots\ldots \quad \mathcal{A} = 21^h\,36^m\,0^s{,}5 \quad \mathcal{D} = +\,42°\,12'\,18''.$$

Elle ne se trouve pas dans le *Durchmusterung des Himmels*, de Bonn.

L'étoile est très-jaune ; à minuit, elle était plus intense que η Pégase.

Le 20 novembre, l'étoile n'était pas visible. Les 21, 22 et 23, le ciel était couvert à Athènes. »

M. Le Verrier fait à ce sujet les remarques suivantes :

« Depuis la réception de la lettre de M. Schmidt, le ciel a été presque constamment couvert à Paris. On a profité de quelques rares et demi-éclaircies pour faire les observations suivantes :

M. Paul Henry, en comparant l'étoile à 915 Weisse, Hora XXI, trouve la position approchée :

$$1876{,}0\ldots\ldots \quad \mathcal{A} = 21^h\,36^m\,50^s, \quad \mathcal{D} = +\,42°\,16'\,34''.$$

L'étoile lui a paru de cinquième grandeur. Elle est de couleur verdâtre, presque bleue, si on la compare à 42.304 Lalande, qui se trouve dans son voisinage.

M. Cornu a examiné l'étoile, le samedi 2 décembre, en appliquant un spectroscope sur le grand équatorial de la tour de l'Est, qu'il a restauré.

Dans une très-courte et demi-éclaircie, il a pu observer le spectre de l'étoile pendant quelques instants. Il lui a paru formé en grande partie de lignes brillantes et, par conséquent, provenir vraisemblablement d'une vapeur ou d'un gaz incandescent.

Le même soir, et dans des conditions atmosphériques aussi mauvaises, M. Cazin a fait des observations analogues en appliquant un spectroscope sur la lunette équatoriale de 9 pouces, dont l'objectif est de Léon Foucault. Les conclusions indépendantes de M. Cazin sont d'ailleurs les mêmes que celles de M. Cornu.

L'étoile n'étant que de cinquième grandeur, il eût été fort à désirer qu'on pût l'observer à l'aide d'un miroir puissant, ainsi que l'a fait remarquer à M. Le Verrier un de ses confrères de la section d'astronomie. Très-malheureusement M. Le verrier a dû répondre que les efforts

du Conseil et du directeur de l'Observatoire n'ont pas réussi à obtenir de l'opticien le miroir de $1^m.20$ qui lui a été commandé depuis sept ans et demi. »

— Observations de la planète (169) Zelia, découverte à l'Observatoire de Paris, le 28 septembre 1876; par MM. Henry.

— Sur l'application des méthodes de la physique mathématique à l'étude des corps terminés par des cyclides; par G. Darboux.

— Nouvelle méthode pour étudier les spectres calorifiques; par Aymonnet.

— Production de carbonate de soude par l'action du chlorure de sodium en dissolution sur le carbonate de chaux et de magnésie, en présence de matières végétales; par M P. Pichard.

— Recherches sur le sentiment comparé au mouvement; par M. Ch. Richet.

— Recherches expérimentales sur les effets cardiaques vasculaires et respiratoires des excitations douloureuses; par M. Fr. Franck.

— Sur la forme et les rapports réciproques des éléments cellulaires du tissu conjonctif lâche; par M. J. Renaut.

— Mœurs des poissons, le gourami et son nid; par M. Carbonnier.

Séance du 11 décembre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de M. C. E. de Baer, l'un des associés étrangers, décédé à Dorpat le 16 novembre 1876.

— Suite des théorèmes de M. Chasles. Six pages de formules.

— Sur la composition du verre et du cristal chez les anciens, par E. Peligot, — Occupé dans ces derniers temps d'un travail d'ensemble sur l'industrie du verre (1), j'ai été conduit à rechercher quelle était la composition des verres chez les anciens. Cette étude n'a pas encore été tentée; les auteurs qui ont écrit sur la verrerie antique ont admis en effet, sans discussion, que les matières premières, mises en œuvre avec une incomparable habileté par les anciens verriers, ne différaient en rien de celles dont on fait usage aujourd'hui.

Telle n'est pas mon opinion; le verre ordinaire et le cristal plombeux avaient autrefois une composition qui différait notablement de celles des produits similaires modernes. C'est ce que je me propose d'établir en m'appuyant tout à la fois sur les textes des anciens auteurs et sur l'analyse chimique des verres antiques.

Ce qui distingue surtout les verres anciens de ceux de nos jours c'est la petite proportion de chaux qu'on y rencontre: 4 à 5 pour 100 en moyenne; aussi ces verres s'altéraient-ils sous l'influence de l'eau et des agents chimiques.

Il n'y a pas bien longtemps que le rôle de la chaux dans la vitrification est apprécié à sa juste valeur; aussi tous les verres fabriqués aujourd'hui en contiennent-ils 12 à 15 pour 100 de leur poids; cette proportion, à laquelle on est arrivé lentement et par tâtonnements, représente à très-peu près équivalents égaux de chaux et d'alcali; elle établit entre la verrerie ancienne et la verrerie contemporaine une ligne de démarcation qu'il ma paru utile de mettre en lumière.

M. Peligot passe ensuite à la question du verre plombeux ou cristal et se demande à quelle époque remonte la découverte du cristal, du verre composé de silice, d'oxyde de plomb et de potasse? L'opinion de l'auteur ne s'accorde pas non plus avec celle des archéologues et des chimistes, qui, ayant trouvé du plomb dans le verre, en concluent que le cristal était connu des anciens.

« Dans mon opinion, dit M. Peligot, aucun texte, aucune analyse n'établit que le véritable cristal, le *flint-glass* anglais, fût connu des anciens. Je ne prétend pas, d'ailleurs, que son existence fût absolument ignorée lorsque les Anglais ont commencé à développer sa fabrication pour les objets usuels; on lit en effet, dans l'*Art de la Verrerie* de Neri, une recette pour faire le verre de plomb calciné et la fritte de cristal; mais cette indication, qui se trouve avec une foule de recettes sans aucune valeur, donnerait un verre contenant au moins 60

(1) Voir plus loin l'annonce du magnifique ouvrage que M. E. Peligot vient de faire paraître chez M. G. Masson. Dr Q.

pour 100 d'oxyde de plomb, c'est à dire le double de la proportion qu'on rencontre dans le vrai cristal·

C'est donc bien aux Anglais qu'on doit attribuer l'honneur d'avoir créé dans leur *flint-glass* un produit nouveau qui, par les progrès apportés à la qualité et au choix des matières premières servant à le fabriquer, est devenu sans conteste la plus belle matière vitreuse qu'il soit possible de produire.

— Méthode générale d'analyse du tissu des végétaux, par M. Fremy. — Voici comment l'auteur, qui aime se faire aider par de dévoués collaborateurs, termine sa communication: « Déjà, en 1868, j'ai publié avec M. Terreil des résultats d'analyses de différents bois. MM. Maudet et Girard ont exécuté ensuite, dans mon laboratoire, des recherches fort intéressantes sur la moelle des arbres et sur le mucilages.

Aujourd'hui je suis en mesure de publier, en collaboration avec M. Urbain, un travail sur la vasculose et sur les principaux organes des végétaux. Mais, comme dans ces dernières recherches, la plus grande part revient à M. Urbain, l'Académie me permettra de lui céder la parole dans une de nos premières séances.

— Sur un polymère de l'oxyde d'éthylène ; par M. Ad. Wurtz.

— Résultats obtenus sur les vignes phylloxérées, par leur traitement au moyen des sulfo-carbonates, des engrais et de la compression du sol, par M. Marès.

— M. le capitaine d'état-major Roudaire dépose son rapport sur le projet d'établissement d'une mer intérieure africaine au sud de l'Algerie et de la Tunisie. M. de Lesseps, qui lui sert d'intermédiaire, met sous les yeux de l'Académie la carte qui accompagne ce rapport et lit un extrait de ce document important.

— Essai sur les lois de l'entraînement dans les végétaux, par M. H. Baillon, un des candidats les plus autorisés à la succession de M. A. Brongniart.

— Un nouveau chapitre ajouté à l'histoire des *Argilops hybrides*, par M. D. A. Godron.

— Recherches sur la structure, le mode de formation, et quelques points relatifs aux fonctions des urnes chez le *Nepenthis distillatoria,* par M. E. Faivre.

— Sur la carie des os. Mémoire de M. Ch. Brame, présenté par M. Bouillaud.

— Recherches sur la vitalité des œufs du phylloxera (troisième communication), par M. Balbiani. — D'après l'auteur l'œuf du phylloxera est infailliblement tué par l'eau chaude à 45 degrés, par un contact de cinq minutes et à 50 degrés une immersion d'une minute seulement suffit. Assurément, il vaudrait mieux que l'emploi de l'eau bouillante fût toujours précédé de la décortication des ceps, qui peut se faire aujourd'hui d'une manière très-rapide et économique au moyen du gant à mailles de fer imaginé par M. Sabaté. Les deux procédés se complèteraient et il me paraîtrait difficile qu'un seul œuf pût échapper à la destruction.

— Sur quelques procédés indiqués par Florentinus, pour la conservation de la vigne et pour la fabrication des vins, par M. Maxime Paulet. — Voici ce que M. Paulet, très-versé dans les auteurs anciens, a lu dans les *Commentarii de re rustica.* Géopinic, lib. X, cap. xc : *Moyens de préserver les arbres et les vignes des vers et de toute autre atteinte.* — Broie la terre rouge de lemnos et de l'origan avec de l'eau, puis enduis-en les racines et plante tout autour de l'oignon marin. Si tu fiches autour des arbres des *pieux* de bois de pin maritime, les vers mourront.

Autre citation du même auteur. On pense généralement que l'action précipitante déterminée par les sels d'alumine a été récemment constatée. Or, je lis dans Florentinus qu'on clarifiait les vins en y mettant de l'argile, et préférablement de l'argile cuite ; elle entraîne avec elle, dans la lie, tout ce qui trouble le vin.

— M. C, Poussier demande l'ouverture d'un paquet cacheté, qui a été déposé par lui au mois de septembre dernier.

Ce pli, ouvert en séance, contient une note relative à un procédé que propose l'auteur, pour la destruction du phylloxera, au moyen des chromates alcalins en dissolution.

— De nouvelles notes sur la recherche de l'acide rosolique, de la fuchsine, etc., dans les vins, arrivent au *Compte-rendu* qui se contente de les signaler.

— M. Van Tieghem, botaniste distingué, prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante par la mort de M. A. Brongniart.

— Sur la construction géométrique des pressions que supportent les divers éléments plans menés par un même point d'un corps; par M. **Boussinesq**.

— Sur le spectre de l'étoile nouvelle de la constellation du Cygne. Note de M. A. **Cornu**, présentée par M. **Le Verrier**. — A la suite de l'étude très-complète qu'il vient de faire de cette étoile, M. Cornu s'exprime ainsi :

« En résumé, la lumière de l'étoile paraît posséder exactement la même composition que celle de l'enveloppe du Soleil nommée *chromosphère*. Malgré tout ce qu'il y aurait de séduisant et de grandiose à tirer de ce fait des inductions relatives à l'état physique de cette étoile nouvelle, à sa température, aux réactions chimiques dont elle peut être le siége, je m'abstiendrai de tout commentaire et de toute hypothèse à ce sujet; je crois que nous manquons de données nécessaires pour arriver à une conclusion utile, ou tout au moins susceptible de contrôle. Quelque attrayantes que soient ces hypothèses, il ne faut pas oublier qu'elles sont en dehors de la science, et que, loin de la servir, elles risquent fort de l'entraver. »

Voilà qui répond à toutes les conjectures hasardées des reporters de l'Académie dans la presse quotidienne.

— Note sur la correction des variations de marche des pendules astronomiques, provenant des différences de pression atmosphérique; par M. A. **Redier**.

— Note sur la théorie du radiomètre; par M. A. W. **Crookes**. Nouvelles réclamations de l'auteur contre ceux qui lui prêtent des explications théoriques qu'il a abandonnées ou qui donnent comme nouvelles des expériences qu'il a déjà faites depuis longtemps.

— Dégagement d'ammoniaque observé lors de la rupture de certaines barres d'acier; par M. **Barré**. Lettre à M. Daubrée. — Vous m'avez invité à vérifier la présence de l'ammoniaque au moyen du papier rougi de tournesol. M. Steger, à qui j'ai confié le soin de faire l'expérience, m'écrit qu'on a cassé au mouton deux bouts de rail d'acier de dureté différente. L'acier dur a laissé dégager une quantité d'ammoniaque assez forte pour être sentie à quelque pas de distance; le papier rouge de tournesol et le papier jaune de curcuma, appliqués sur la cassure mouillée, ont immédatement changé de couleur; le premier a passé au bleu et le second au brun. Des bulles de gaz sont sorties de la surface mouillée pendant environ un quart d'heure.

M. Daubrée présente les observations suivantes :

« A l'occasion du fait intéressant observé par M. Barré, il convient de rappeler les observations faites par M. Fremy sur la présence de l'azote dans les aciers et le dégagement d'ammoniaque auquel ce corps donne lieu, à chaud, en présence de la vapeur d'eau, ainsi que le cas de formation spontanée d'ammoniaque, à froid, signalé par M. Becquerel. On sait aussi que M. Boussingault a découvert l'azote dans tous les fers météoriques qu'il a examinés, et que M. Cloëz a reconnu l'ammoniaque, à l'état de chlorhydrate et de carbonate, dans les météorites d'Orgueil, peu de temps après l'arrivée de ces corps sur le globe.

D'un autre côté, les bulles gazeuses qui se montrent à la surface des cassures humectées des barres d'acier donnent lieu de supposer que, outre l'ammoniaque, dont la présence ne paraît pas douteuse, il se dégagerait aussi du métal un gaz moins soluble dans l'eau que l'ammoniaque. »

— Recherches sur l'urée du sang; par M. P. **Picard**.

— Sur les cellules fixes des tendons et leurs expansions protoplasmiques latérales; par M. J. **Renault**.

— Sur une pluie de poussière tombée à Boulogne-sur-Mer, le 9 octobre 1876, et sur le mode de formation des pluies terreuses en général; par M. G. **Tissandier**.

— M. A. **Gazau**, dont nous avons déjà publié les vues théoriques, adresse une nouvelle Note relative à la constitution du Soleil.

— M. C. **Kosmann** adresse une nouvelle Note relative aux ferments végétaux contenus dans les plantes.

— M. **Chasles** présente les bulletins de juillet et août du journal du prince **Boncompagni**.

LA CONCEPTION ET LE MODE DE REPRÉSENTATION DES NOYAUX BENZOLIQUES
DANS LES FORMULES RATIONNELLES

Par M. Méhay

L'hypothèse de M. Kékulé concernant le mode de liaison des atomes dans la molécule de benzine consiste, comme on le sait, à considérer les six atomes de carbone qu'elle renferme comme étant disposés symétriquement par rapport à un centre, autour duquel ils se relient l'un à l'autre alternativement par une ou par deux de leurs atomicités, de manière à former une chaîne sans fin dans laquelle il reste à chaque atome de carbone une atomicité libre entrant en combinaison avec un atome d'hydrogène.

C'est un fait bien reconnu aujourd'hui que cette conception, quoique ayant rendu de très-grands services dans l'étude des composés de la série aromatique, ne se trouve cependant pas pleinement justifiée par l'ensemble des faits actuellement constatés.

En effet, si la position symétrique assignée aux six atomes de carbone par le savant chimiste permet, conformément à tous les faits reconnus, de les concevoir comme jouant tous exactement le même rôle chimique, le même accord est loin d'exister en ce qui concerne le mode de liaison de ces atomes entre eux, car, dans l'hypothèse que nous considérons, la formule de substitution $C^6H^4.A.B$, dans laquelle nous supposons que A et B représentent des corps simples ou des radicaux quelconques substitués à H^2 devrait correspondre à deux isomères ortho suivant que les atomes de carbone 1 et 2 (1) se trouveraient réunis par une ou par deux de leurs atomicités; et (si toutefois A et B ne représentent pas deux atomes d'un même corps) à deux isomères méta dans lesquels le radical A occuperait pour l'un la position 1 et pour l'autre la position 3.

Or les faits ne confirment pas ces conséquences et tout paraît se passer, au contraire, comme s'il n'y avait aucune différence entre deux atomes consécutifs, quant à la manière dont ils se trouvent reliés entre eux.

Pour obtenir une formule rationnelle qui, en conservant les avantages de celle de M. Kékulé, soit conforme à cette dernière condition, nous proposons : tout en conservant la disposition hexagonale de M. Kékulé pour les six atomes de carbone de la benzine, de concevoir que dans la chaîne fermée qu'ils forment par leur réunion deux à deux, chaque atome de carbone se trouve relié par une de ses atomicités, d'une part à celui qui le suit et à celui qui le précède; et d'autre part à l'atome de carbone qui lui est diamétralement opposé, savoir : 1 à 4, 2 à 5 et 3 à 6 de telle sorte que, comme dans la formule de M. Kékulé, il reste à chacun de ces atomes de carbone une seule atomicité libre pouvant se combiner à l'hydrogène, conformément à la formule brute C^6H^6.

Nous donnons le nom de *noyau benzolique* au groupement de carbone formant, dans la conception ci-dessus, le radical C^6 de la benzine. Dans la formule ainsi conçue de ce corps, les atomes de carbone forment en effet, par leur liaison entre eux, plutot une sorte de noyau qu'une chaîne proprement dite analogue à celle que nous concevons pour les composés de la série grasse, mais il y a lieu de remarquer qu'en présence des différences chimiques profondes qui existent entre les corps de cette série et ceux de la série aromatique, que caractérisent la benzine et ses dérivés, il est rationnel d'admettre une différence caractéristique correspondante dans les formules de ces derniers corps.

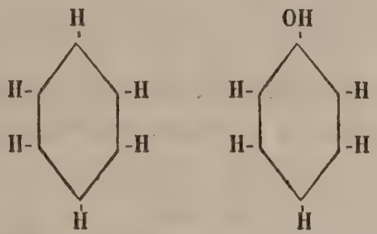
Du reste, la formule de la benzine, modifiée comme nous le proposons, se prête non moins bien que celle de M. Kékulé à l'interprétation des différentes synthèses connues de ce corps. Ainsi, par exemple, pour interpréter la belle synthèse de M. Berthelot au moyen de l'acéty-

(1) Selon l'usage reçu nous, désignerons ici par les six premiers chiffres l'ordre dans lequel les six atomes de carbone se trouvent disposés autour du centre, quel que soit du reste celui des atomes auquel on assigne le premier rang, et la direction dans laquelle ils sont comptés.

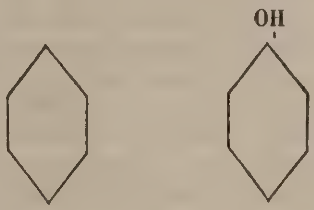
lène, on pourra, en partant de la conception ci-dessus supposer, soit que les deux atomes de chacune des trois molécules d'acétylène occupent, dans l'hexagone, des positions diamétralement opposées soit qu'ils y occupent les sommets de deux angles adjacents à un même côté, comme dans la conception de M. Kékulé.

Nous devons constater que depuis quelque temps déjà les savants qui s'occupent de la constitution de la benzine et de ses dérivés, guidés par les besoins de leurs études, sont arrivés à figurer la chaîne carbonique de la benzine par un simple hexagone, chacun des angles de cette figure représentant un atome de carbone dont une seule atomicité restée libre peut se combiner soit à un atome d'hydrogène soit à un atome ou à un résidu monoatomique d'un corps quelconque.

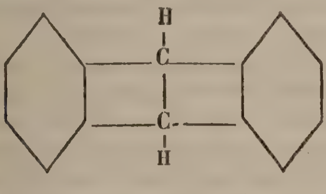
Cette convention permet, comme on le voit, de représenter la benzine et le phénol par les formules ci-après :



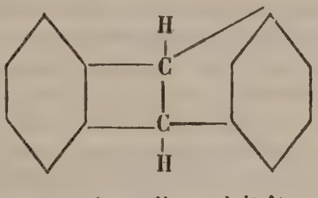
Et en admettant, comme règle, que dans les hexagones ainsi formés tous les angles laissés libres doivent être considérés comme affectés du signe représentatif H de l'atome d'hydrogène, l'on a obtenu finalement pour les deux corps considérés les formules très-simples.



Ces formules ont été surtout employées jusqu'ici pour figurer les produits de substitution de la benzine, mais il est évident qu'elles pourraient l'être avec un avantage non moins grand, pour les composés plus compliqués dans lesquels il entre plusieurs noyaux benzoliques. On voit, par exemple, que l'anthracène, d'après la conception ci-dessus, devrait être représenté par l'une des deux formules :



ou



selon que l'expérience aura appris que le deuxième noyau benzolique doit être considéré comme affecté dans la disposition ortho ou dans la disposition méta.

Mais il convient toutefois de remarquer que les formules ainsi simplifiées ne peuvent devenir complétement rationnelles qu'à la condition que chacun des atomes de carbone représenté par les six sommets de l'hexagone, soit considéré comme étant relié identiquement de la même manière aux deux atomes figurés par les sommets voisins, comme cela a lieu dans la conception que nous proposons, car on ne peut admettre qu'un même signe, sans aucun caractère distinctif, puisse convenablement être employé à représenter deux idées différentes, et c'est ce qui aurait lieu cependant si en adoptant les formules simplifiées ci-dessus, on continuait à accepter pour la benzine la formule de constitution établie par M. Kékulé. Dans

ce cas, en effet, les côtés de l'hexagone, quoique figurés tous de la même manière, devraient représenter alternativement la liaison des deux atomes de carbone consécutifs, soit par une seule, soit par deux de leurs atomicités; et la mémoire ne pourrait aucunement suppléer ici au manque d'indication, puisqu'il faudrait pour cela connaître tout au moins la manière dont se trouvent reliés entre eux deux des atomes dans la chaîne hexagonale dont il s'agit.

Cette indétermination n'existe plus lorsqu'au contraire on adopte, pour la benzine, la formule de constitution proposée, parce qu'alors, en considérant l'hexagone comme une simplification de la conception qu'elle représente, rien n'est plus facile que de rétablir par la pensée, conformément à la théorie atomique, la manière dont tous les atomes sont supposés reliés entre eux; en sorte que les formules renfermant des noyaux benzoliques, ainsi simplifiées par abstraction, peuvent être considérées comme non moins explicites et non moins rationnelles que celles dont elles dérivent.

SUR DE NOUVEAUX SELS DE BISMUTH

ET LEUR EMPLOI A LA RECHERCHE DE LA POTASSE

Par M. A. Carnot.

J'ai réussi à préparer de nouveaux sels de bismuth, qui se distinguent, entre tous les sels du même métal à acides minéraux, par une complète solubilité dans l'eau. Ce sont des *hyposulfites doubles de bismuth et d'alcalis.*

J'indiquerai le mode de préparation et les propriétés de ces sels, et je montrerai qu'ils se prêtent à une application très-intéressante pour la chimie analytique.

Lorsque, dans une dissolution faiblement acide de chlorure de bismuth, on verse une dissolution assez concentrée d'hyposulfite de soude, la liqueur prend aussitôt une coloration jaune; elle reste d'ailleurs parfaitement claire, et même elle retrouve une complète limpidité, lorsqu'elle était primitivement un peu louche par défaut d'acide. Elle peut être ensuite additionnée d'eau en quantité quelconque, sans qu'il s'y produise aucun trouble, pourvu que l'on ait employé une quantité suffisante d'hyposulfite (3 grammes environ pour 1 gramme de bismuth).

Cette liqueur, abandonnée à elle-même, s'altère peu à peu, et d'autant plus vite qu'elle est plus concentrée. Il y a dépôt de sulfure de bismuth et formation de sulfates, réaction qui s'explique aisément par la décomposition d'un hyposulfite de bismuth :

$$Bi^2O^3,3S^2O^2 + 3HO = Bi^2S^3 + 3(SO^3,HO).$$

La chaleur favorise cette décomposition et produit un dépôt de sulfure en petits grains cristallins noirs, qui, regardés au microscope, présentent une forme cubique.

On peut ajouter une quantité quelconque d'alcool à la dissolution qui vient d'être préparée, ou bien verser l'hyposulfite de soude dans une dissolution alcoolique de chlorure de bismuth, sans obtenir aucun précipité. Or, il est à remarquer que, seul, l'hyposulfite de soude donne aussitôt un précipité blanc dans l'alcool, où il est presque insoluble. Le composé formé, qui est un hyposulfite double de bismuth et de soude, se distingue donc à la fois et des sels ordinaires de bismuth par sa solubilité dans l'eau, et des hyposulfites par sa solubilité dans l'alcool.

Une petite quantité de chlorure de potassium, ajoutée à la liqueur alcoolique parfaitement claire, y produit aussitôt un précipité abondant, d'un jaune-serin, qui se rassemble aisément, surtout après quelques instants d'agitation.

Il ne se fait, au contraire, aucun précipité en présence des chlorures de sodium, de lithium, d'ammonium, de calcium, de magnésium, d'aluminium, de fer, de manganèse, etc., en un mot, de tous les métaux usuels, qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré. Seuls, les chlorures de baryum et de strontium donnent des précipités blancs, dans la dissolution aqueuse ou alcoolique d'hyposulfite.

La réaction du sel de potasse est donc tout à fait caractéristique. Elle m'a paru pouvoir fournir un procédé très-sensible et très-rapide pour la recherche de cette base, recherche qui est longue et délicate par les procédés actuellement en usage.

Elle ne réussit pas seulement avec une dissolution de chlorure, mais aussi avec un mélange de chlorures et d'azotates, et même avec des azotates seuls, le chlore ne jouant aucun rôle dans la formation du précipité.

Elle est, au contraire, plus ou moins incomplète en présence des sulfates, et ne pourra sans doute pas être appliquée directement à la recherche de la potasse dans ce genre de sels. On sait, du reste, qu'il en est de même des meilleurs procédés connus jusqu'à présent pour la séparation et le dosage de cette base. Tous exigent une transformation préalable des sulfates.

Hyposulfite double de bismuth et de potasse. — En vue d'une application à la chimie analytique de celui des nouveaux composés dans lequel entre la potasse, j'ai dû faire une étude spéciale. En voici les principaux résultats.

Le précipité jaune obtenu dans l'alcool est facilement soluble dans l'eau, sa dissolution est verdâtre ; il est au contraire bien insoluble dans l'alcool. On peut donc le purifier des sels qui l'imprégnent, en le recevant d'abord sur un filtre, lavant avec de l'alcool, puis dissolvant par un peu d'eau et précipitant de nouveau par l'alcool en excès. Après une ou deux opérations semblables, il peut être considéré comme bien pur. Il peut alors être séché doucement sur le filtre, et supporte ensuite, sans altération, une température de 100 degrés.

Il se conserve très-bien lorsqu'il est sec ; mais il s'altère assez rapidement quand il est humide, notamment au contact de la liqueur mère, d'où il a été précipité, et qui est d'ailleurs elle-même facilement altérable. Dans ces conditions, il est, au bout de quelques heures, plus ou moins mélangé de sulfure de bismuth, qui en modifie la couleur et la composition. La dissolution neutre du sel dans l'eau s'altère également et laisse peu à peu déposer du sulfure.

Le sel précipité par l'alcool présente un aspect cristallin d'autant plus marqué qu'il s'est formé plus lentement. J'ai pu l'obtenir nettement cristallisé, en réalisant par divers moyens un mélange graduel des liqueurs. La difficulté réside toujours dans le défaut de stabilité de la liqueur, qui doit cependant rester assez longtemps en expérience pour la formation des cristaux ; aussi ne peut-on guère éviter qu'il y ait un peu de sulfure mélangé avec les cristaux d'hyposulfite. Le procédé qui m'a donné les meilleurs résultats consiste à faire la dissolution aqueuse des trois substances dans les proportions voulues (environ 1 partie de chlorure de potassium et 3 parties d'hyposulfite de soude en cristaux pour une partie de bismuth métallique transformé en chlorure), à précipiter par l'alcool et filtrer pour enlever la liqueur mère, à reprendre par l'eau, et à ajouter de l'alcool à la dissolution, mais sans aller jusqu'à y produire un trouble ; puis on y fait plonger un dialyseur, dans lequel on verse de l'alcool assez concentré, de manière a élever peu à peu le titre alcoolique de la solution d'hyposulfite. Il se forme sur les parois du vase, et principalement sous la membrane du dialyseur, des cristaux d'un jaune verdâtre, très-brillants, présentant la forme d'aiguilles prismatiques très-fines en général et longues de 2 à 3 millimètres, mais atteignant parfois 10 millimètres de longueur et $^1/_4$ de millimètre de diamètre. Ces cristaux se conservent très-bien à l'air, sans aucune altération.

J'ai fait plusieurs analyses du sel cristallisé ou du précipité cristallin. Elle m'ont toujours donné des résultats qui correspondent presque rigoureusement à la formule

$$Bi^2O^3, 3S^2O^2 + 3(KO, S^2O^2) + 2HO,$$

soit en centièmes :

Acide hyposulfureux	42.25
Oxyde de bismuth	34.33
Potasse	20.78
Eau	2.64
	100.00

Il me reste à indiquer de quelle manière la formation de ce sel peut être pratiquement utilisée pour la séparation et le dosage de la potasse. Je demande à l'Académie la permission d'en faire l'objet d'une seconde Communication.

SUR UN NOUVEAU

PROCÉDÉ DE RECHERCHE QUALITATIVE ET DE DOSAGE DE LA POTASSE

Par M. Ad. Carnot.

Malgré les perfectionnements apportés dans les méthodes de dosage de la potasse par M. Peligot et M. Schlœsing, la détermination exacte de cet alcali dans une substance quelque peu complexe est restée l'une des opérations les plus délicates de la chimie analytique. On ne possède d'ailleurs aucun réactif sensible pour constater qualitativement sa présence lorsqu'il se trouve en faible proportion.

Je crois pouvoir montrer que la réaction nouvelle, donnée par les sels de potasse en présence de l'hyposulfite de soude et d'un sel de bismuth, dans une solution chargée d'alcool, résout ces deux difficultés.

Recherche qualificative de la potasse. — On dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique 1 partie de sous-nitrate de bismuth (0gr.50 par exemple) ; on dissout d'autre part, dans quelques centimètres cubes d'eau, 2 parties environ (1 gramme à 1gr.25) d'hyposulfite de soude en cristaux ; on verse cette solution dans la première et l'on ajoute de l'alcool concentré en grand excès. On a ainsi, en quelques minutes, le réactif prêt pour l'expérience.

Mis en présence de quelques gouttes d'un sel de potasse en dissolution, ce réactif détermine aussitôt la formation d'un précipité jaune. Au contact d'un sel non dissous, il produit une coloration d'un jaune franc, très-reconnaissable.

Tous les sels de potasse à acides minéraux se prêtent également bien à cette réaction, aussi bien les sulfates ou les phosphates que les carbonates, les azotates, les chlorures, etc. Elle est encore très-sensible avec les sels organiques, tartrates, citrates, etc. Elle n'est pas empêchée par la présence des autres bases; il ne se produit, avec celles-ci, rien d'analogue. Le caractère est donc d'une netteté parfaite.

La baryte et la strontiane seules pourraient causer quelque embarras, à cause des précipités blancs d'hyposulfites doubles qu'elles forment dans le même réactif; mais il n'est pas très-rare de les rencontrer avec la potassse, et il est très-facile de reconnaître et d'éliminer ces deux bases.

Si l'on a affaire à une solution contenant à peine quelques milligrammes de potasse, on la réduira par évaporation à un très-petit volume; on pourra même l'évaporer complètement à sec, pour faire ensuite apparaître la réaction caractéristique. On peut aussi imbiber à plusieurs reprises un morceau de papier à filtre avec la solution étendue, et, après dessiccation, le tremper dans le réactif alcoolique ; la coloration jaune se manifeste aussitôt et principalement sur les bords du papier.

Dosage de la potasse. — Mes expériences ont principalement porté sur les chlorures, sur les azotates et sur les mélanges de ces deux genres de sels.

De récents essais me donnent lieu de penser que le nouveau procédé peut aussi être appliqué directement aux sulfates, moyennant quelques précautions spéciales ; mais je crois devoir réserver ce côté de la question, jusqu'à ce qu'une série d'essais concordants aient levé tous les doutes. Quoi qu'il en soit, si l'on a affaire à des sulfates, il sera facile de les transformer en traitant d'abord par le chlorure de baryum, puis éliminant la baryte par ébullition avec du carbonate de soude ou d'ammoniaque, opérations rapides, et qui ne donnent lieu à aucune perte sensible de potasse.

Les réactifs à employer sont le chlorure de bismuth et l'hyposulfite de soude. On les obtient aisément.

L'hyposulfite se trouve dans le commerce à l'état de cristaux, dont la pureté est bien suffisante ; on le dissout dans une petite quantité d'eau, au moment de l'expérience.

Le chlorure de bismuth se prépare en traitant le métal pulvérisé par quelques gouttes

d'acide azotique, évaporant à sec, puis chauffant avec une très-petite quantité d'acide chlorhydrique.

On se débarrasse du plomb que peut contenir le bismuth, en ajoutant à la solution refroidie de l'alcool concentré, qui fait déposer le chlorure de plomb. Pour une série d'essais, il est commode de préparer d'avance cette solution alcoolique, en déterminant le volume qui correspond à un poids donné de bismuth.

Si l'on a entre les mains du sous-nitrate de bismuth, il suffit d'en dissoudre à froid la quantité voulue, au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

La liqueur dans laquelle on veut doser la potasse doit être amenée à un faible volume, de 10 à 15 centimètres cubes par exemple, de telle façon que le volume total des solutions aqueuses ne dépasse pas 20 ou 25 centimètres cubes. Pour 1 partie de potasse supposée, on prendra environ 2 parties de bismuth ou 2 $^1/_2$ parties de sous-nitrate, avec 7 parties d'hyposulfite cristallisé.

La solution du sel de potasse étant placée dans une petite fiole, on y verse tout d'abord la solution chlorhydrique de bismuth, puis l'hyposulfite de soude, on mêle rapidement, et l'on ajoute de l'alcool concentré, en assez grand excès (200 à 250 centimètres cubes). On agite quelques instants et on laisse reposer. Le précipité jaune d'hyposulfite double de bismuth et de potasse se rassemble vite au fond de la fiole. Au bout d'un quart d'heure, on peut le recevoir sur un filtre; on le lave soigneusement avec de l'alcool.

Ce précipité est trop altérable pour qu'on puisse, avec quelque exactitude, calculer, d'après son poids, celui de la potasse contenue. On aurait d'ailleurs à craindre qu'il renfermât, soit des sels peu solubles dans l'alcool, azotates, sulfates, etc., soit du soufre libre ou du sulfure de bismuth provenant de la décomposition des hyposulfites. Mais on peut aisément s'affranchir de ces diverses causes d'erreur par l'artifice suivant: on dissout le précipité encore humide par une assez grande quantité d'eau, qui laisse sur le filtre les substances insolubles; puis on précipite le bismuth à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque ; on le lave par décantation, et on le reçoit sur un filtre taré; on sèche à 100 degrés et l'on pèse. On corrige, au besoin, le poids obtenu, en séparant du filtre une partie du précipité desséché, et chauffant de nouveau vers 150 ou 200 degrés dans un petit creuset de porcelaine, pesant avant et après, et rapportant la correction au poids total du sulfure.

Comme, d'après la composition précédemment indiquée de l'hyposulfite double, il y a 3 équivalents de potasse pour 3 équivalents d'oxyde de bismuth, le poids de la potasse s'obtiendra en multipliant le poids du sulfure de bismuth par le rapport $\frac{3KO}{Bi^2S^3} = 0.549$.

J'ai constaté, par des expériences répétées, que ce procédé permet d'obtenir rapidement un dosage exact de la potasse lorsqu'elle est en présence des autres alcalis, soude, lithine, ammoniaque, et même en présence de la chaux, de la magnésie, de l'alumine et du fer, c'est-à-dire de toutes les bases que l'on est exposé à rencontrer avec elle dans la nature.

DOSAGE DES ALCALOÏDES DES ÉCORCES DES CHINCHONAS

ET PARTICULIÈREMENT DU C. LEDGERIANA

Par M. J.-C. Bernelot Moens.

Les échantillons du *Cinchona Ledgeriana* examinés en 1874, à Amsterdam, par M. Stoeder, atteignaient une richesse moyenne de 3.135 pour 100 d'alcaloïdes. M. Bernelot Moens, de Bandong (Java), a analysé des écorces de la même espèce qui lui ont donné en moyenne 5.98 pour 100 d'alcaloïdes; pareillement cinq échantillons examinés par M. Jobst, du Stuttgart, ont rendu une moyenne de 6.05 pour 100 de sulfate de quinine, tandis que les écorces du *C. Hasskarliana* ne cédaient que 2.8 pour 100 de sulfate de quinine.

Les analyses faites par des procédés différents donnent des résultats très-distincts : M. de

Vry n'obtient que 2.78 pour 100 d'alcaloïdes par la méthode de Carles et 4.41 pour 100 en épuisant l'écorce par l'alcool en présence de la chaux.

Voici la marche recommandée par M. Bernelot (1). L'écorce de quinquina est réduite en une poudre très-fine, puis passée au tamis de soie. Sa contenance en eau est déterminée sur 1 gramme dans une étuve à 125° centigrades. Pour doser les alcaloïdes on prend 50 grammes de cette poudre, ou 25 grammes seulement s'il s'agit du *C. Ledgeriana;* on les met dans un matras de verre, à fond plat, avec 25 grammes de chaux récemment calcinée et 500 centimètres cubes d'alcool à 94 pour 100. On laisse en contact en agitant fréquemment jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte jaune clair, ou jaune tirant sur le vert si les écorces sont jeunes; ce traitement demande ordinairement deux jours. On place alors le matras dans un bain-marie d'eau et l'on fait bouillir le contenu. Après quelques minutes d'ébullition, on enlve le matras, on laisse reposer pendant un instant et l'on filtre le liquide en évitant autant que possible l'entraînement de la poudre sur le filtre. On recommence cinq fois l'ébullition du quinquina avec chaque fois 100 centimètres cubes d'alcool, enfin on verse de l'alcool chaud sur le filtre et l'entonnoir pour obtenir un lavage parfait. Le liquide alcoolique, neutralisé par l'acide sulfurique, est abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on le filtre et le soumet à la distillation. Le résidu de la distillation est évaporé au bain-marie dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce que toute trace d'alcoool ait disparu. Après refroidissement, on épuise le résidu avec de l'eau contenant 2 pour 100 d'acide sulfurique, et l'on précipite les alcaloïdes de cette solution par un excès de soude caustique. Au bout de vingt-quatre heures on filtre, on agite le liquide filtré avec de l'éther (ordinairement 10 centimètres suffisent), on sépare la couche d'éther pour recueillir la faible quantité d'alcaloïdes qu'elle renferme, on la réunit à la masse totale que l'on rassemble sur un filtre. On épuise ce filtre avec de l'acide chlorhydrique étendu, en évitant d'employer un excès de dissolvant.

La solution chlorhydrique est portée au volume de 40 à 50 centimètres cubes, chauffée à une température voisine de l'ébullition et neutralisée par l'ammoniaque. On filtre après refroidissement, et l'on projette dans le liquide du sel de Seignette en poudre. La quantité de ce sel à employer dépend de l'espèce de quinquina mise en expérience, surtout de la proportion de la cinchonine et de la cinchonidine; il faut ordinairement au moins $^1/_2$ gramme de sel de Seignette par gramme de ces alcaloïdes. Pour 25 grammes de *C. Ledgeriana,* 2 $^1/_2$ grammes de sel suffisent; pour 50 grammes de *C. succirubra* ou *officinalis* il faut 3 grammes, et pour les autres écorces de Java 2 grammes de sel de Seignette. Il faut aussi se rappeler la solubilité des divers tartrates d'alcaloïdes des quinquinas : le tartrate de cinchonine ne se dissout presque pas; le tartrate de quinine se dissout dans 1,500 parties d'eau; le tartrate de quinidine est soluble dans trente fois son poids d'eau; le tartrate de cinchonidine est soluble dans environ trente-cinq fois son poids d'eau à 24° centigrades. L'évaporation du liquide ne doit pas être poussée assez loin pour que l'on ait à redouter la précipitation des tartrates de cinchonine et de quinidine. Avec les écorces du *C. Ledgeriana* on réduit le liquide à 15 centimètres cubes (pour 25 grammes de poudre), à 25-30 centimètres cubes avec le *C. succirubra*, et à 20 centimètres cubes pour les écorces des *C. Calisaya* et *Hasskarliana* de Java. Il faut pousser moins loin l'évaporation quand on traite les écorces de la racine, par ce que les écorces des racines donnent plus de cinchonine que celles des tiges. Après avoir ramené le liquide au volume indiqué, on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures, on recueille le tartrate d'alcaloïde sur un filtre taré, on le lave avec la plus petite quantité d'eau possible, on le dessèche à 120 degrés, et l'on déduit le poids de tartrate de quinine et de cinchonidine. On tient compte de la quantité de liquide d'où l'on a obtenu le tartrate, et l'on ajoute au poids trouvé 0^{mgr} 6 de quinine ou 0^{mgr} 7 de tartrate par centimètre cube de liquide. La liqueur retient, en outre, une petite quantité de quinine, la quinidine, la cinchonine, l'alcaloïde amorphe et la quinamine si l'écorce en contenait. Le tartrate séparé, on verse dans le liquide filtré une solution à 6 pour 100 d'iodure de potassium, ou mieux encore d'iodure de sodium; chaque centimètre cube de cette solution correspond à un décigramme de quinidine. Les écorces riches en quinidine sont rares; les écorces de *C. Calisaya* de Tjibodas en ont donné 2.3 pour 100 d'une

(1) *Archiv der Pharmacie*, janvier 1876, d'après un journal hollandais traduit par Husemann.

sous-variété du *C. Calisaya Ledgeriana*. MM. de Vry et Junghuhn ont obtenu 2.38 pour 100, et une quantité égale de quinine que l'on ne trouvait pas dans les échantillons de Tjibodas. Dans la plupart des écorces de *C. Calisaya* de Java on ne trouve pas plus de 0.75 pour 100 de quinine. L'addition de l'iodure alcalin donne un précipité blanc et quelquefois un trouble blanchâtre; en chauffant la liqueur elle devient limpide et l'iodhydrate de quinine se dépose. S'il y a beaucoup de quinidine, et que le précipité reste d'abord en suspension, on continue à verser la solution d'iodure alcalin jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus. Si l'évaporation est poussée un peu trop loin, l'iodhydrate de cinchonine et de l'alcaloïde amorphe tend également à se déposer, mais avec l'aspect résineux. On réduit le liquide par évaporation à 10-20 centimètres cubes, puis on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures; on filtre alors, on lave le verre à précipité et le filtre une seule fois avec une petite quantité d'eau, puis on verse de l'alcool à 90 pour 100 sur le précipité, l'alcool n'exerçant qu'une très-faible action dissolvante sur l'iodhydrate de quinidine. Le précipité est détaché du filtre, desséché à 100° centigrades et pesé. Si le précipité est uniquement constitué par la combinaison de quinidine, en multipliant son poids par 0.7168 on aura le poids de la quinidine. En se servant d'iodure de potassium pour cette opération, il arrive parfois qu'il se dépose du bitartrate de potasse qui s'ajoute au précipité et augmente son poids, aussi vaut-il mieux peser la quinidine séparée de son iodhydrate par une solution de soude caustique que l'iodhydrate lui-même. Il est évident que si la soude caustique agissait sur le sel cristallin elle ne laisserait aucun précipité, et que le précipité ne contiendrait pas d'alcaloïde du quinquina.

Au liquide alcoolique qui a été séparé par le filtre de l'iodhydrate de quinidine on ajoute alors de la soude caustique liquide. Pour peu que cette liqueur renferme de cinchonine, il se produit un précipité cristallin, ce qui n'arrive presque jamais avec le *C. Ledgeriana*. La liqueur alcoolique est réduite par évaporation à une douce température, et après refroidissement on jette le précipité sur un filtre, et après avoir lavé et desséché ce précipité on le pèse. Le précipité de cinchonine retient l'alcaloïde amorphe; il renferme aussi des traces de quinine et de quinidine dont la proportion est sans influence sensible sur le titrage.

Il reste encore à effectuer la séparation de la quinine et de la cinchonidine, d'une part, de la cinchonine et de l'alcaloïde amorphe, d'autre part.

Le tartrate de quinine et de cinchonidine sera dissous dans un verre à précipité à l'aide de la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique étendu, puis agité avec de l'éther et de la soude caustique. La quantité d'éther à employer doit être proportionnée à la richesse en quinine; si l'on opérait à la température de 25° centigrades environ sur du tartrate de quinine pur, il faudrait environ 18 volumes d'éther. Il faut d'autant moins d'éther que le tartrate contient une plus grande proportion de cinchonidine; les *C. succirubra* et *Pahudiana* n'exigent ordinairement que 8 volumes d'éther. On recommence d'ailleurs le traitement par une nouvelle dose d'éther, et on laisse le mélange au contact de l'éther pendant un ou deux jours. Si le tartrate de quinine est pur, l'éther dissout tout le précipité; la présence de la cinchonidine est manifestée par un dépôt en partie cristallin sur les parois du verre. Si l'écorce contient peu de cinchonine et beaucoup de quinine, la solution peut également devenir limpide. La cinchonidine dans ces conditions exige 170 parties d'éther. On vide alors le petit matras dans un entonnoir à robinet pour isoler la solution éthérée, et on rince le matras et l'entonnoir avec un peu d'éther; on laisse évaporer l'éther spontanément dans un verre taré et l'on reconnaît la présence d'un peu de cinchonidine à un léger dépôt cristallin sur les parois du verre, car le résidu de quinine pure laissé par l'évaporation de l'éther aurait l'aspect de la gomme arabique. Il ne faut pas oublier de laver le résidu d'alcaloïde avec un peu d'eau surtout pour en éliminer une petite quantité de liquide alcoolique, après quoi on le dessèche à 110 degrés et on le pèse.

La dissolution des alcaloïdes dans l'éther permet de contrôler le poids d'alcaloïdes obtenu avec celui du tartrate; ce dernier multiplié par 0.512 indique le poids de la quinine. Mais si l'évaporation de l'éther ne donne aucune trace de cinchonidine, on pourra considérer le résidu comme constitué par de la quinine. La cinchonidine existe-t-elle, il faut recourir à un autre mode de dosage; l'auteur a renoncé à l'hérapathite, car la cinchonidine donne aussi un iodosulfate soluble dans 200 parties d'alcool; il a eu recours au dosage à l'état de sulfate.

Dans ce but il dissout le résidu de la solution éthérée dans l'alcool à 40 pour 100, contenant de l'acide sulfurique dans une proportion telle que chaque centimètre cube puisse transformer en sulfate un décigramme de quinine. La solution s'effectue rapidement à l'aide d'une douce chaleur; on évapore la liqueur alcoolique, on l'additionne d'eau, on fait bouillir et on neutralise au besoin à l'aide de quelques gouttelettes d'ammoniaque diluée. Après quoi l'on évapore de nouveau, car on n'a pas à redouter la précipitation du sulfate de cinchonidine, puisqu'à 24° centigrades une partie de ce sel se dissout dans 60,2 parties d'eau. On peut d'ailleurs estimer approximativement la quantité de cinchonidine d'une autre façon, car chaque centimètre cube d'éther dissout environ 6 milligrammes de cinchonidine. Quand la dissolution est parfaite, si l'on a constaté la présence de la cinchonidine par la présence de petits cristaux sur les parois du verre, on évapore; le sulfate cristallisé est recueilli au bout de vingt-quatre heures sur un filtre taré, desséché à 120° centigrades et pesé; 100 parties de sulfate correspondent à 86.86 de quinine. On doit déterminer la quantité du liquide où le sulfate de quinine a cristallisé et celle de l'eau qui a servi à le laver; pour chaque centimètre cube de la première on ajoute 2 milligrammes de sulfate séché à 120 degrés, et seulement 1 $^1/_2$ milligramme pour chaque centimètre cube des eaux de lavage.

En retranchant le poids de la quinine du poids total des alcaloïdes solubles dans l'éther on a celui de la cinchonidine.

Il est très-difficile de séparer la cinchonine des alcaloïdes amorphes; l'alcool à 40 pour 100 paraît donner les meilleurs résultats, car il dissout aisément l'alcaloïde amorphe, tandis qu'il ne dissout que 2 milligrammes de cinchonine par chaque centimètre cube. Le mélange des alcaloïdes (amorphes et cinchonine) sera traité par 10 à 20 centimètres cubes d'alcool; on voit tout de suite si la quantité de cinchonine est importante. On lave le précipité sur le filtre avec quelques centimètres cubes d'alcool à 40 pour 100, puis on le dessèche et le pèse de nouveau. La cinchonine reste presque exclusivement sur le fitre; il faut ajouter à son poids autant de fois 2 milligrammes que l'on a employé d'alcool à 40 pour 100.

Parfois la cinchonine retient une petite quantité d'une substance brune insoluble dans l'alcool et dans l'éther, mais soluble avec la cinchonine dans les acides dilués; en neutralisant la liqueur on précipite la cinchonine. Le précipité amorphe retient aussi de la quinine, qui reste en solution après une addition de sel de Seignette.

Cette méthode n'est pas rigoureusement exacte avec toutes les écorces; elle est préférable pour les sortes riches en quinine et cinchonine (*C. Calisaya Ledgeriana* et *officinalis*) principalement destinées à la fabrication de la quinine; mais si la cinchonine prédomine, comme dans le *C. micrantha*, la méthode est moins bonne, il faut donner alors la préférence à celle de M. de Vry.

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES

Par M. Alfred Naquet

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, livraison 410, février 1876, p. 201.

Sur le camphre monobromé et dibromé.

Par M. J. Montgolfier.

En chauffant le camphre et le brome en tubes clos pendant le temps strictement nécessaire à la réaction, on obtient du premier jet le camphre monobromé bien cristallisé et exempt du liquide de composition mal définie qui se forme lorsqu'on chauffe trop. Ce liquide, d'ailleurs, abandonné à l'air pendant plusieurs mois, se métamorphose presque complétement en cristaux de camphre monobromé.

Le camphre monobromé est peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans le chloroforme, le perchlorure de carbone et la benzine. Il se sublime facilement en aiguilles qui at-

teignent plusieurs centimètres de longueur, lorsqu'on le chauffe légèrement au-dessus de son point de fusion. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau le reprécipite.

L'acide azotique ordinaire ne l'attaque pas à froid et ne l'attaque même à chaud qu'après une ébullition de plusieurs minutes; mais si on laisse alors refroidir le liquide, il se sépare deux couches dont l'une constitue une combinaison analogue à celle que le camphre forme avec l'acide azotique. Cette couche, séparée de l'excès d'acide, laisse déposer du camphre monobromé en aiguilles, lorsqu'on l'expose à l'air pendant plusieurs jours.

L'acide azotique fumant forme immédiatement avec le camphre monobromé une couche qui surnage.

Précipité avec précaution par l'eau de sa solution alcoolique, le camphre monobromé se sépare en fines aiguilles de plusieurs millimètres de longueur.

Ce corps possède le pouvoir rotatoire. En solution alcoolique et pour la raie D, ce pouvoir est de + 139 degrés.

Enfin, l'hydrogène naissant régénère le camphre. L'hydrogénation est rapide et facile lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium à 2 pour 100 sur une solution alcoolique.

Autrefois, j'avais voulu préparer un acide camphocarboxylique $C^{10}H^{15}(CO^2H)O$ par une méthode analogue à celle de M. Kekulé, en faisant passer un courant de gaz carbonique à travers une solution de camphre monobromé dans la benzine renfermant des morceaux de sodium. Je n'y réussis pas et je ne parvins qu'à régénérer du camphre. J'avais pris bien soin de dessécher mes produits. Je me demande cependant aujourd'hui si des traces d'humidité m'avaient échappé ou s'il s'était formé, en même temps que le camphre régénéré, un second corps complémentaire moins hydrogéné. Cela mérite d'être repris.

Par cristallisation lente de ses solutions alcooliques ou chloroformiques, le camphre monobromé ne donne que de longues aiguilles déformées. Ce sont des prismes droits, à base rhombe, de 109 degrés 40′.

Camphre dibromé. — Ce corps se produit lorsqu'on chauffe en vases clos une molécule de camphre monobromé avec une molécule de brome; mais il est plus simple de chauffer directement une molécule de camphre ordinaire avec quatre molécules de brome. Bien que les pressions qui se produisent dans ce cas semblent devoir être considérables, les tubes ne cassent pas, à cause probablement d'une combinaison instable que le camphre bromé paraît former avec l'acide bromhydrique et qui aurait pour effet, en diminuant la quantité de cet acide libre, de diminuer aussi la pression.

De quelque manière qu'on opère, le produit est toujours mêlé avec une grande quantité de liquide, et quelquefois même il faut l'abandonner pendant assez longtemps à lui-même pour qu'il donne des cristaux. Le liquide visqueux qui reste renferme moins de brome que le camphre dibromé; c'est un mélange qui, à la longue, finit par se prendre en masse. Le rendement en camphre dibromé est toujours assez faible.

Ce corps ne se sublime pas sensiblement à 100 degrés; il est encore moins soluble dans l'alcool froid que le camphre monobromé; le chloroforme, le perchlorure de carbone, la benzine, etc., le dissolvent facilement. Il présente d'ailleurs la plupart des propriétés du dérivé monobromé. L'acide sulfurique le dissout sans se colorer; l'acide azotique ordinaire et l'acide azotique fumant se comportent avec lui comme avec le dérivé monobromé. Dissous dans l'alcool, il s'hydrogène facilement par l'amalgame de sodium et régénère le camphre primitif.

En solution alcoolique, il dévie à droite de 102 degrés le plan de polarisation de la lumière. Ce pouvoir rotatoire n'est donc pas sensiblement modifié par l'introduction d'un second atome de brome dans la molécule, si on le considère par rapport au groupement camphique primitif; la diminution observée correspond simplement en effet à l'élévation du poids atomique, en vertu de laquelle un poids donné de camphre dibromé renferme une moindre quantité du groupe C^{10} que le même poids de camphre monobromé, ou, à plus forte raison, de camphre pur. On peut donc établir que le pouvoir rotatoire des dérivés bromés du camphre est sensiblement en raison inverse des poids moléculaires.

L'alcool bouillant abandonne le camphre dibromé sous la forme d'une poussière cristalline

presque sans odeur; la cristallisation lente dans l'alcool ou le chloroforme donne, au contraire, de beaux cristaux qui constituent des prismes droits, à base rhombe, de 128°.24′, avec les facettes G^1, $G^1/_2$, très-développées. Quelques cristaux présentent une facette produite sur *a* par un décroissement intermédiaire; M. Montgolfier n'a pu mesurer que M sur I. Il paraîtrait y avoir un clivage parallèle à P ; il n'y a pas de facettes hémiédriques. Voici les mesures prises par M. Montgolfier comparées avec ce qu'exige le calcul :

Angles.	Calculés.	Observés.
M sur M	»	128°.24′
M sur h^1	154°.12′	154°.10′
M sur G^1	115°.48′	115°.57′
M sur $G^1/_2$	161°.47′	161°.55′
G^1 sur $G^1/_2$	134°.1′	133°.34′
M sur G^1 (en retour)	64°.12′	63°.52′
M sur $G^1/_2$ (en retour)	110°.11′	110°.5′
$G^1/_2$ sur $G^1/_2$ (sur h^1)	91°.58′	91°.25′
$G^1/_2$ sur $G^1/_2$ (sur G^1)	88°.2′	87°.13′
G^1 sur e^1	»	123°.46′
e^1 sur G^1	118°.7′	117°.26′
e^1 sur e^2	161°.12′	161°.7′
e^1 sur G^1 (en retour)	61°.53′	61°.16′
e^1 sur e^2 (en retour)	104°.58′	104°.42′
M sur I	»	108°.39′

Rapport des axes : 9003 : 4352 : 4810

La propriété que possède le camphre de s'unir aux acides (et plus généralement à volume égal à un grand nombre de corps) persiste dans ses dérivés bromés. La matière visqueuse, par exemple, qu'on obtient dans la préparation du camphre dibromé paraît être une combinaison peu stable de ce composé avec l'acide bromhydrique, dissoute dans une petite quantité de carbure d'hydrogène. Ce liquide est en effet fortement acide et donne, lorsqu'on l'abandonne pendant longtemps à lui-même, des cristaux de camphre dibromé, en même temps qu'il dégage, d'une manière continue et lente, de l'acide bromhydrique. Lorsque tout l'acide s'est dégagé, il ne reste plus que la liqueur dont nous avons parlé qui renferme moins de brome que n'en exige la formule $C^{10}H^{14}Br^2O$ et qui est une solution de camphre dibromé dans un carbure visqueux.

M. Montgolfier a constaté que le camphre, dont on avait étudié seulement l'action sur l'acide azotique, se comporte vis-à-vis des autres acides comme ses dérivés bromés ; les acides sulfurique et phosphorique le dissolvent abondamment. Agité dans un tube avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, il paraît se dissoudre et disparaître ; mais il se sépare bientôt au haut du liquide une couche huileuse de même qu'avec l'acide azotique ; les acides bromhydrique et iodhydrique donneraient probablement des résultats analogues. De même, avec le brome, il se forme les composés $C^{10}H^{16}OBr^2$ et $C^{10}H^{15}BrOBr^2$, composés signalés depuis longtemps et qui fond avec dégagement de chaleur.

Quoique cristallisés, ces deux corps sont d'une très-grande instabilité. Le premier forme quelquefois de très-longues aiguilles rouge rubis ; mais ces aiguilles se détruisent lorsqu'on essaye de les dessécher. Aussi n'a-t-il jamais été possible d'analyser ces corps, dont la formule se trouve ainsi simplement fixée par analogie.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 253.)

La matière colorante du sang.

Par M. A. Béchamp.

M. Béchamp affirme avoir isolé la matière colorante du sang à l'état soluble et entièrement exempte de toute autre matière albuminoïde. A cet effet, il mêle du sang défibriné avec une quantité d'eau exactement suffisante pour rompre les globules et en dissoudre le pigment.

Il ajoute ensuite au liquide une solution d'acétate de plomb jusqu'à ce que ce réactif n'y produise plus de précipité. Il filtre et il traite le liquide filtré par une solution de sous-acétate de plomb, à laquelle il a soin d'ajouter auparavant un dixième de son volume d'ammoniaque, jusqu'à ce que ce réactif cesse de précipiter la liqueur. Le précipité formé est très-abondant. Il le laisse déposer, en ayant soin d'empêcher tout contact entre lui et l'anhydride carbonique de l'air, et il le filtre ensuite. Ce précipité, comme le premier, se décolore lorsqu'on le lave à l'eau. La liqueur filtrée qui renferme toute la substance rouge est débarrassée de l'excès de plomb qu'elle renferme soit au moyen du carbonate ammonique, soit, — ce qui revient au même, puisqu'elle renferme de l'ammoniaque, — au moyen d'un courant de gaz carbonique ; puis on la dessèche en couches minces sur des assiettes à la température de 35 à 40 degrés. La matière colorante forme alors des lamelles d'un rouge grenat solubles dans l'eau, pour peu que celle-ci renferme des traces de carbonate d'ammonium. Elle renferme encore des traces d'acétates alcalins et probablement d'urée. Pour la priver de ces impuretés, la solution rouge, séparée par filtration du précipité produit par l'acétate de plomb basique et ammoniacal, est mêlée avec la moitié de son volume d'alcool à 50 degrés centésimaux et est de nouveau traitée par le sous-acétate de plomb ammoniacal jusqu'à cessation de précipité. Le précipité rouge brique ainsi produit est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'alcool à 40 centièmes, en évitant l'accès de l'anhydride carbonique. On le mêle ensuite avec de l'eau à laquelle on ajoute une petite quantité de carbonate d'ammonium, et on le décompose ensuite au moyen d'un courant de gaz carbonique. La solution, filtrée, se coagule à 61 degrés et peut être desséchée au-dessous de cette température, auquel cas elle fournit la matière colorante solide et pure.

En contradiction avec M. Vindschgau, M. Béchamp affirme que la matière albuminoïde qui constitue l'hémoglobine diffère de celle du blanc d'œufs, non-seulement par son pouvoir rotatoire, mais encore par ses réactions vis-à-vis des sels de plomb.

(*Annales de chimie et de physique* [5], t. III, p. 340-342.)

Sur certaines matières colorantes pourpres dérivées du cyanogène.

Par M. Gaston Bong.

Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium à une dissolution acide d'un sel de cuivre, il se produit une coloration rouge dont plusieurs observateurs ont déjà signalé l'apparition dans des circonstances analogues. Cette matière est instable, au moins dans le liquide où elle prend naissance ; elle se décompose sous l'influence des acides, des alcalis, du cyanure potassique, et même spontanément en passant au jaune. Les cyanures insolubles l'entraînent. Ainsi, en ajoutant un acide étendu à la solution rouge, on en précipite la matière colorée en même temps que du cyanure de cuivre. L'hydrogène sulfuré décompose le cyanure de cuivre renfermé dans ce précipité et remet le corps rouge en liberté.

Cette première réaction démontre que la substance rouge n'est pas de la murexide, comme l'avait supposé Meillet ; en outre, elle jouit de la propriété de se combiner au fer en dissimulant les propriétés de ce métal et en donnant des composés qui se rapprochent des prussiates sous un grand nombre de points, ce qui tend à prouver que c'est un composé d'une nature toute spéciale. C'est cette combinaison avec le fer que M. Bong a surtout étudiée, parce que la matière colorante libre était trop instable pour pouvoir être isolée à l'état de pureté. Le procédé qui réussit le mieux pour préparer cette combinaison ferrique est le suivant :

On verse un excès de cyanure de potassium dans une dissolution acide d'un sel de cuivre jusqu'à disparition de la couleur rouge produite d'abord et l'on y ajoute immédiatement un sel ferrique en solution dans l'eau ; il se forme un abondant précipité de bleu de Prusse et la liqueur reprend une couleur pourpre foncé.

Pour séparer la matière colorante des sels alcalins que contient le liquide, on le traite par un acide étendu qui précipite tout le cyanure cuivrique qu'il renferme. On réunit ce précipité au bleu de Prusse précédemment recueilli et qui a entraîné aussi une notable quantité de matière colorante, puis on traite le tout par du carbonate d'ammoniaque bouillant qui re-

dissout la matière. Du cyanure de cuivre se dissout toutefois en même temps qu'elle. Pour le séparer, on précipite de nouveau par un acide et l'on décompose le précipité par l'acide sulfhydrique. La matière colorante devenue libre ne contient plus qu'un peu d'acide ferrocyanhydrique qu'on élimine en la neutralisant et en en précipitant ensuite cet acide par l'acétate de plomb. On filtre et, pour compléter la purification, on précipite à l'aide d'un sel d'argent et l'on redissout par l'acide sulfhydrique, — dont on enlève l'excès par une filtration rapide sur du carbonate de plomb, après avoir, au préalable, neutralisé la liqueur par l'ammoniaque.

Cette combinaison pourpre cristallisant très-mal, M. Bong a dû, pour l'analyser, la précipiter par l'acétate de cuivre.

Le précipité rose ainsi obtenu, après dessiccation à 100 degrés, lui a donné des chiffres qui conduisent à la composition centésimale suivante :

Carbone............	24.31
Azote..............	28.04
Hydrogène..........	1.88
Fer................	13.66
Cuivre.............	17.67
Oxygène............	14.44

M. Bong traduit ses analyses par la formule $FeCy^4H^4O^4Cu$, à laquelle il n'attache à juste titre aucune autre valeur, car une telle formule manque absolument de contrôle.

La combinaison pourpre donne encore de très-beaux précipités roses ou pourpres, d'un grand éclat, solubles dans les alcalis, avec les sels de zinc, de mercure et d'argent.

Les sels de fer et les sels de plomb ne la précipitent pas. En présence d'un excès d'ammoniaque, les sels de plomb la précipitent cependant en violet bleu.

Soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, tous les précipités donnent des liquides pourpres, à réaction acide, qui s'altèrent à l'air, surtout à chaud, avec dépôt de bleu de Prusse.

Si, au lieu de les abandonner à l'action de l'air, on neutralise ces liquides par les alcalis, on obtient des composés inaltérables, d'un violet poupre, très-solubles dans l'eau, un peu dans l'alcool et pas du tout dans l'éther; leur puissance colorante est considérable.

Cette matière est susceptible de s'unir aux ferrocyanures. Pendant sa préparation, il se forme même une certaine quantité de cette combinaison qui s'élimine lorsqu'on traite par l'acétate de plomb. Le corps qui résulte de cette union des deux matières se distingue de la matière colorante pure en ce qu'elle précipite directement les sels de plomb en rose, les sels ferreux en rose bleuissant à l'air, et les sels ferriques en bleu. Le précipité fourni par les sels de cuivre présente la composition centésimale ci-dessous :

Carbone............	22.57
Azote..............	26.50
Hydrogène..........	1.14
Fer................	14.78
Cuivre.............	26.71
Oxygène............	8.30

Ces nombres conduisent à la formule empirique $Fe^2Cy^7H^4O^4Cu^3$, qu'on peut encore écrire : $FeCy^4H^4O^4Cu + FeCy^3Cu^2$.

Combinée ou non aux prussiates, la matière colorante est très-stable; elle résiste à l'action de l'acide sulfureux, des alcalis concentrés et bouillants, des acides étendus. L'acide sulfurique concentré la fait virer lentement au jaune; mais l'eau rétablit la coloration première, si l'action n'a pas été trop prolongée. L'acide chlorhydrique agit plus faiblement. L'acide azotique amène, au contraire, une décoloration rapide.

L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates sont sans action sur elle. L'hydrogène naissant produit par l'amalgame de sodium la décolore lentement avec dépôt d'oxyde de fer. Le chlore est l'agent destructeur le plus rapide. L'oxyde de mercure détruit aussi cette matière, qu'il convertit en cyanure de mercure et en oxyde de fer.

Calcinés, ces corps dégagent du cyanogène, de l'eau et une matière blanche très-stable ; ils s'enflamment facilement à l'air. La lumière n'agit pas sur eux.

Quant à la matière colorante primitive, M. Bong suppose qu'elle résulte de la combinaison du cyanogène avec les éléments de l'eau, et il la croit analogue au sulfhydrate de cyanogène qui, comme elle, serait susceptible de former des dérivés contenant du fer et un autre métal. Mais ce sont là de pures hypothèses, ce point n'ayant pas pu être éclairci par des résultats analytiques nets et concordants.

La matière pourpre, combinée au fer et en solution légèrement acide, teint les tissus mordancés. On peut aussi l'appliquer en laques ou teindre avec des dissolutions ammoniacales. A cause de l'éclat et de la variété de ses nuances, de sa grande résistance aux agents chimiques et de son pouvoir tinctorial considérable, M. Bong espère que, s'il parvient à la préparer à un prix suffisamment bas, elle pourra être avantageusement employée dans l'industrie.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 231.)

Recherches sur le carbone de la fonte blanche.

Par MM. Schutzenberger et A. Bourgeois.

Depuis quelques années, la synthèse chimique a acquis des développements si considérables qu'il est à cette heure bien peu de composés organiques nettement définis qui n'aient été reproduits à l'aide des éléments ou qui ne puissent l'être. Seulement, si nous avons trouvé des procédés qui nous aient permis d'obtenir ce qu'obtient la nature dans le grand laboratoire de la vie, — et aussi ce qu'elle n'obtient pas, car le nombre des corps synthétiques dépasse de beaucoup le nombre des corps naturels, — nous ne pouvons pas dire que nous lui ayons arraché son secret, car nous ne procédons pas comme elle, car nos méthodes diffèrent absolument des siennes.

Voulons-nous préparer de l'acide tartrique? Nous commençons par unir le carbone à l'hydrogène sous l'influence d'un puissant arc voltaïque; nous surhydrogénons l'hydrocarbure formé (l'acétylène) pour avoir l'éthylène; nous combinons l'éthylène à 2 atomes de brome, nous transformons le bromure formé en cyanure en le traitant par le cyanure de potassium; enfin, nous faisons bouillir ce cyanure avec de la potasse qui le transforme en tartrate de potassium et ammoniaque, et nous extrayons l'acide tartrique de son sel de potassium.

Pour produire le bitartrate potassique dans le jus de raisin, la nature n'a besoin ni d'arc voltaïque, ni de l'action de l'hydrogène naissant, ni de l'emploi du brome, ni de celui du cyanure de potassium. Elle forme l'acide tartrique par des réactions lentes et à basse température, qui se produisent sous l'influence de la radiation chimique solaire et que nous n'avons pas pu jusqu'à ce jour imiter dans nos laboratoires.

Quelles sont ces réactions? Ce champ est ouvert aux hypothèses.

Beaucoup de physiologistes supposent que le carbone, mis en liberté pendant la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des feuilles, se combine à l'état naissant avec l'eau pour former un hydrate, composé organique primordial d'où dériveraient par des séries d'oxydations, de réductions ou de condensations moléculaires, les nombreux composés organiques élaborés par les végétaux.

Jusqu'à ce jour, toutefois, cette supposition, purement théorique, ne reposait sur aucun fait certain. En général, le carbone ne devenant libre dans nos réactions qu'à des températures où tous les corps organiques se détruisent, il avait été impossible de vérifier si en effet le carbone naissant se combine avec l'eau à de basses températures pour former des composés organiques.

MM. Schützenberger et Bourgeois ont voulu combler cette lacune, et, pour y arriver, ils se sont adressés au seul composé d'où l'on puisse isoler le carbone à une basse température : à la fonte blanche.

Les carbures métalliques et notamment la fonte blanche se prêtent seuls en effet jusqu'à ce jour à des tentatives de cette nature. Il est vrai que le carbone de la fonte est à l'état de graphite et ne peut être comparé à celui de l'anhydride carbonique; mais il était évident, si le graphite naissant s'unissait à l'eau, bien que les composés formés différassent beaucoup de

ceux que pourrait donner le carbone ordinaire, que la possibilité de la combinaison directe du carbone avec l'eau n'en serait pas moins démontrée et que la théorie citée plus haut recevrait sinon encore une éclatante confirmation, du moins un très-sérieux commencement de preuve.

Déjà, en traitant la fonte blanche par l'iode en présence de l'eau, M. Eggertz avait obtenu un résidu charbonneux qui, desséché, à 100 degrés, contenait :

Carbone	59.69
Eau	22.15
Iode	16.00

Il était évident, dans ce cas, que le carbone s'était uni à l'eau ; mais la présence simultanée de l'iode dans la combinaison complique le phénomène et obscurcit les conclusions que l'on en peut tirer.

Pour éviter cet inconvénient, MM. Schützenberger et Bourgeois ont opéré de la manière suivante :

La fonte blanche, grossièrement pulvérisée, est traitée à froid par une quantité suffisante d'une dissolution de sulfate de cuivre, comme pour le dosage du carbone dans le procédé de Ullgren. Le cuivre carbonifère qui reste est lavé, puis traité à froid par une solution moyennement concentrée de perchlorure de fer additionnée d'acide chlorhydrique.

Le cuivre s'y dissout très-rapidement et il reste une matière pulvérulente peu volumineuse, laquelle, convenablement lavée à l'eau et à l'acide chlorhydrique, et séchée à 100 degrés, a donné à l'analyse, pour 100 de matière :

Carbone	64.00
Eau	26.10
Cendre siliceuse	8.10
Matières non déterminées.	1.80

Le poids du résidu noir précédent qui provient de 100 grammes de fonte blanche est de 7gr.135, moyenne de six analyses, dont quatre ont donné 7gr.14 et deux 7gr.12.

Le poids du graphite cristallisé a été trouvé égal à 1.2 pour 100 du résidu charbonneux, et le dosage du carbone combiné par le procédé de M. Boussingault conduit à 63.1 de carbone pour 100 du même résidu.

La somme du graphite et du carbone combiné est donc égale à 64.3, nombre très-rapproché de celui fourni par la combustion (64). On peut donc admettre que, déduction faite du silicium et de quelques impuretés dont le poids ne dépasse pas 1.8 pour 100, le résidu charbonneux est constitué par un hydrate de carbone offrant les rapports $C^{11} : 3H^2O$. Ces rapports entre le carbone et l'eau combinée sont constants dans les produits formés par les diverses fontes blanches. Ils sont aussi ceux du composé iodé de M. Eggertz ; ils rattachent ce produit ou *hydrate graphitique* à la série graphitique de M. Brodie, ainsi qu'à l'oxyde hydrographitique de M. Berthelot (1), dont la formule est $C^{11}H^4O^5$ ou $Gr^4H^4O^5$.

Chauffé à 250 degrés, l'hydrate graphitique perd brusquement de l'eau, sans se boursoufler.

L'acide azotique ordinaire l'attaque énergiquement à chaud et le transforme *intégralement*, avec dégagement de vapeurs nitreuses, en une substance rouge brun, amorphe, soluble dans l'acide azotique, l'alcool, les alcalis, l'ammoniaque ; soluble aussi dans l'eau pure, d'où toutefois les sels neutres la précipitent. La solution ammoniacale dont on a expulsé l'excès d'ammoniaque par l'ébullition précipite par les sels métalliques des composés colorés en brun clair.

Ce corps a donné à l'analyse, pour 100 de matière :

	I	II
Carbone	52.13	52.41
Hydrogène	3.47	3.58
Azote	2.76	

(1) On se rappelle que M. Brodie a supposé dans les dérivés du graphite l'existence d'une variété de carbone fonctionnant avec le poids atomique 33 = Gr, d'où $Gr^4 = C^{11}$. — Ce poids atomique correspond à la chaleur spécifique.

Chauffé dans un tube, il se décompose en dégageant une odeur prussique prononcée et en laissant un résidu noir que l'acide azotique convertit de nouveau dans le produit rouge brun.

Les nombres précédents conduisent à la formule :

$$C^{22}H^{17}(AzO^2)O^{11}$$

ou, si l'on veut écrire avec le symbole Gr = 33,

$$Gr^8H^{17}(AzO^2)O^{11}$$

Outre les résultats théoriques qui se déduisent de ce travail et que nous avons analysés au début, M. Schützenberger y trouve aussi une méthode très-simple et très-expéditive de dosage du carbone combiné et du graphite dans la fonte.

En effet, la solution nitrique de l'hydrate graphitique étant évaporée à sec au bain-marie, et le résidu étant repris par l'alcool, on dissout l'acide *nitrographitoïque*, et il reste un mélange de silice et de graphite cristallisé.

Il serait intéressant de continuer l'étude de l'acide nitrographitoïque et de voir si, par l'action des divers réactifs, on ne pourrait pas transformer ce corps en produits organiques proprement dits. Quoi qu'il en soit, l'expérience de M. Schützenberger montre que le carbone naissant s'unit à l'eau et jette un grand jour sur la formation naturelle des composés organiques. (*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXX, p. 911, 5 avril 1875.)

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE DE P. ASSELIN, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, A PARIS.

Traité des arts céramiques ou des poteries, considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie, par ALEX. BRONGNIART, 3e édition avec notes et additions par M. A. SALVETAT, chef des travaux chimiques de la manufacture nationale de Sèvres, 2 beaux vol. grand in-8°, avec figures intercalées dans le texte et un atlas de 71 planches in-4. — Prix : 38 francs,

Cette œuvre classique d'Alexandre Brongniart, l'illustre géologue qui, pendant près d'un demi-siècle, a dirigé la manufacture de Sèvres et qui a fondé le musée céramique, arrive à propos. On sait, en effet, quelle fureur s'attache aujourd'hui aux types primitifs des anciennes poteries, faïences et porcelaines, et les prix excessifs que mettent les collectionneurs à leur possession. Or, l'ouvrage que vient de rééditer en troisième édition la librairie Asselin, va devenir pour les amateurs un guide précieux, puisqu'il est le tableau fidèle du musée de cette magnifique manufacture.

Rangés d'après la nature de leur composition et de leur mode de fabrication dans un ordre scientifique, des types des fabrications, depuis les plus grossières jusqu'aux plus parfaites, depuis les briques jusqu'à la porcelaine, y sont présents. Dans chacune des séries se trouvent réunis des produits de toutes les régions du globe, ainsi que de toutes les époques, à partir des figurines égyptiennes les plus anciennes jusqu'aux produits actuels.

Ajoutons que, bien que le texte original de Brongniart ait été respecté, l'ouvrage n'en a pas moins été mis au courant des progrès actuels de la céramique par M. Salvetat. Un supplément de 120 pages, mis à la fin du second volume, vient rajeunir l'œuvre du maître.

Guide pratique pour servir à l'examen des caractères physiques, organoleptiques et chimiques que doivent présenter les préparations pharmaceutiques officinales inscrites au Codex, ainsi que pour l'essai des médicaments chimiques, par MM. LEPAGE et PATROUILLARD, pharmaciens de 1re classe. 1 vol. grand in-18, cartonné, — Prix : 4 fr. 50 c.

Traité élémentaire d'hygiène privée et publique, par le docteur A. BECQUEREL, sixième édition avec additions et bibliographies, par MM. les docteurs BEAUGRAND et HAHN. 1 très-fort vol. grand in-18 de près de 1,000 pages. — Prix : 10 francs.

LIBRAIRIE F. SAVY, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77 (près la rue Hautefeuille).

Des machines à laver employées dans le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par J. DEPIERRE, chimiste. Ouvrage couronné par la Société du commerce et de l'industrie de la Seine-Inférieure. — 1 vol. de près de 100 pages, avec 34 planches. — Prix : 5 francs.

Le déplacement polaire. — Preuves des variations de l'axe terrestre, par le docteur J. Carret, ancien élève de l'École polytechnique de Turin, docteur en médecine de la Faculté de Paris, etc. — 1 vol. grand in-18 de 280 pages avec une carte en couleurs et des figures dans le texte, cartonné. — Prix : 3 francs.

Chez G. Masson, éditeur, 10, rue Hautefeuille.

Le verre, son histoire, sa fabrication, par Eugène Peligot, membre de l'Académie des sciences. 1 vol. in-8° de 496 pages, avec 75 gravures intercalées dans le texte; dont un grand nombre en pages pleines. — Prix : 14 francs.

Cet ouvrage, dû à l'honorable professeur du Conservatoire des arts et métiers, qui a fait du verre une étude constante, vient heureusement compléter tous les anciens ouvrages sur la verrerie et même ceux des auteurs les plus compétents, comme Bontemps. Dû, en effet, à un chimiste de premier ordre et au courant des procédés de l'industrie, cet ouvrage vient éclairer et expliquer ce qui restait encore obscur dans certaines parties de cette belle industrie.

L'ouvrage est divisé en huit chapitres dans lesquels on traite successivement : 1° des différentes espèces de verre; 2° de la poterie et des fours de verrerie; 3° des silicates alcalins et verres solubles; 4° des verres à vitre; 5° des glaces; 6° des bouteilles; 7° de la verrerie de luxe et de la verrerie commune; 8° des verres de montre; 9° des verres pour l'optique. — Crown glass et flint glass, etc.

Librairie Furne, Jouvet et comp., éditeurs, 45, rue Saint-André-des-Arts, a Paris.

Les Merveilles de l'industrie, ou Description populaire des procédés industriels depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours, par M. Louis Figuier.

Cette importante publication, illustrée de plus de 1,500 gravures d'après les meilleurs artistes, comprend les industries chimiques, mécaniques, agricoles et alimentaires. L'ouvrage, complet aujourd'hui, forme 4 forts volumes gr. in-8° jésus, soit 400 livraisons à 10 centimes, ou 40 séries de 10 livraisons brochées à 1 franc. Chaque volume se vend séparément :

Tome I. — Le verre et le cristal; les poteries, les faïences et les porcelaines; le savon, les soudes et les potasses; le sel; le soufre et l'acide sulfurique. — Prix : 10 francs.

Tome II. — Le sucre, le papier, les papiers peints, les cuirs et les peaux, le caoutchouc et la gutta-percha, la teinture. — Prix : 10 francs.

Tome III. — L'eau, les boissons gazeuses, le blanchiment et le blanchissage, le phosphore et les allumettes chimiques, le froid artificiel, l'asphalte et les bitumes. — Prix : 10 francs.

Tome IV. — Le pain et les farines, les fécules et les pâtes alimentaires, le lait et ses produits, le vin, le cidre et le poiré, la bière, l'alcool et la distillation, le vinaigre, les huiles, les conserves alimentaires, le café et le thé. 1 vol. gr. in-8°. — Prix : 10 francs.

Librairie Louis Hachette et comp., boulevard Saint-Germain, n° 79.

Derniers volumes parus de la Bibliothèque des Merveilles :

La Lumière, par M. Moitessier, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier. 1 vol. gr. in-18 de 356 pages, avec 121 vignettes — Prix : 2 fr. 25 c.

Trombes et cyclones, par Zurcher et Margolle. — 1 vol. in-18 de 320 pages avec 42 vignettes. — Prix : 2 fr. 25.

Les Colosses anciens et modernes, par E. Lesbazeilles. — 1 vol. in-18 de 340 pages et de 53 gravures. — Prix : 2 fr. 25 c.

Le magnétisme, par R. Radau. — 1 vol. in-18 de 328 pages, avec 100 gravures. — Prix : 2 fr. 25 c.

L'Étincelle électrique, par A. Cazin. — 1 vol. in-18 de 316 pages et 76 gravures. — Prix : 2 fr. 25 c.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

71662 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

422e Livraison. FÉVRIER Année 1877

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1877, afin de ne pas s'exposer à voir leurs numéros pris par de nouveaux abonnés.

Ceux de nos Abonnés qui désireraient la première année de l'*Annuaire complet* 1875-1876 (voir l'annonce sur la couverture du journal) sont priés d'ajouter au prix de leur renouvellement la somme de 2 fr. 50. Quant à ceux qui se sont déjà procuré cet *Annuaire* et qui ne l'ont pas complété par le *Supplément*, paru en octobre dernier, ils n'ont besoin d'ajouter à leur mandat que 75 centimes pour recevoir ce supplément.

Dr Q.

SOMMAIRE

Pages.

Observations sur la définition des sels; par M. Félix Bellamy, professeur de chimie à l'École de médecine de Rennes........ 115

Siphonnement et migration des gaz; par M. F. Bellamy........ 133

Six leçons sur la teinture des laines; par M. Georges Jarmain (*Suite*)... 135

Sur les combinaisons de l'acide phtalique avec les phénols; par M. Adolf Bæyer........ 149

Académie des sciences........ 175

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE. — Manomètre destiné à mesurer les hautes pressions; par M. Cailletet. — Recherches sur la mannite, au point de vue de ses propriétés optiques; par MM. Muntz et Aubin. — Traitement des vignes phylloxérées par un mélange de sulfure de carbone, d'huile lourde et d'huile de résine; par M. Rousselier. — MM. de Ma Vergne, Alliès et Mouillefer. — Décret qui autorise l'Académie à accepter le legs Poncelet. — Sur le phénomène de la goutte noire. — Sur la présence du sucre dans les feuilles des betteraves; par M. Corenwinder. — Application de la magnésie à la défécation du sucre; par MM. Bernard et Ehrmann. — Sur la chute d'air froid qui a produit la gelée désastreuse du milieu d'avril 1876. —

Pages.

Absorption, par une prairie, des principes fertilisants dans un liquide chargé de purin et employé en arrosage; par M. Leplay. — Sur la quantité d'eau tombée et recueillie pendant les plus fortes averses de 1860 à 1876; par M. Ad. Berigny. — Sur les anneaux colorés; par M. Decharme, etc., etc. 175

Séance du 27 décembre. — Sur l'analyse des gaz pyrogénés; par M. Berthelot. — Note de M. Chevreul sur ses derniers travaux. — Sur le projet d'un canal d'irrigation du Rhône dû à M. Dumont; par M. Lesseps. — L'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour 1877. — Sur le pouvoir absorbant du charbon de bois par le sulfure de carbone et sur l'emploi du charbon sulfocarbonique à la destruction du phylloxera; par M. S. Laureau. — Les vignes de la Hongrie menacées du phylloxera. — Livres signalés dans la correspondance. — Recherches sur le coefficient d'écoulement capillaire; par M. Augt. Guérout. — Étude pratique sur le gluten et sur son dosage à l'état sec; par M. Laillier. — Sur les propriétés physiologiques et le mode d'élimination de l'éther bromhydrique; par M. A. Rabuteau, etc., etc. 179

Séance du 3 janvier. — Renouvellement du bureau. — Élection de M. Fizeau comme vice-président. — Compte-rendu par le président sortant des publications de l'Académie et de l'état de l'Académie. — Procédés pratiques pour la destruction du phylloxera au moyen du sulfure de carbone coaltaré; par M. Boiteau. — Un nouveau prix biennal qui nous vient d'Italie. — Trop de prix. — Flammes chantantes. — Présentation de candidats par la section de botanique, etc., etc. 182

Séance du 8 janvier. — Exploration des golfes des Deux-Syrtes, entre Sfax et Benghazi; par E. Mouchez. — Sur l'ozone; par M. Berthelot. — Sur l'altération de l'urine; par MM. Pasteur et Joubert, ou dernière réponse à M. le docteur Bastian. — Élection de M. Van Tieghem dans la section de botanique. — Réflexions sur le nouvel échec de M. Baillon. — Une maladie de la vigne subitement disparue. — Sur le camphre de patchouli; par M. J. de Montgolfier, etc., etc. 184

Nouvelles recherches physiologiques sur la fuchsine pure; par MM. G. Bergeron et J. Clouet 187

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting 192

Nouvelle méthode de synthèse au moyen de l'acide formique naissant; par MM. Reimer et F. Tiemann. — Formation d'acide salicylique et paroxybenzoïque; par les mêmes. — Sur la constitution des composés de la série coniférylique et vanillique; par MM. F. Tieman et Renno Mendelssohn. — Sur le chlorhydrate de glycosamine; par M. G. Leddershose. — Sur le noyau benzolique de M. Mehay; par M. Noelting 192

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*) 198

Les engrais de potasse; par M. le docteur A. Frank, à Stassfurt. — Fer, fonte, fer forgé, acier, leur préparation et leurs propriétés; par le M. docteur Ad. Gurlt, de Bonn 198

Correspondance 223

Réponse de M. Jolly à une critique de MM. Thudicum et Kingzett 223

Publications nouvelles 224

OBSERVATIONS SUR LA DÉFINITION DES SELS

Par M. Félix Bellamy,
Professeur de chimie à l'École de médecine de Rennes.

§ 1.

Les sels en chimie forment une classe de composés qui, à plusieurs égards, présentent une importance majeure, notamment au point de vue théorique, le seul sous lequel je me propose de les considérer ici.

Qu'est-ce qu'un sel ? La réponse à cette question a varié et variera encore comme les systèmes chimiques eux-mêmes, car la définition des sels est pour ainsi dire le résumé d'un système chimique. Diverses définitions des sels ont donc été successivement émises, la dernière venant, visant naturellement à corriger ce que ses devancières avaient de défectueux, cherchant à mieux caractériser l'idée de sel et à la mieux délimiter. Il n'entre point dans mon plan de les passer toutes en revue; je veux examiner seulement les définitions des sels données dans deux ouvrages didactiques tout récents, ouvrages de la plus grande valeur et qui sont l'expression des théories chimiques les plus modernes.

I. L'auteur de l'article sels du *Dictionnaire de chimie* en cours de publication, sous la direction de M. Wurtz (1875), après avoir discuté plusieurs définitions des sels, adopte celle de Liebig. Nous accordons volontiers qu'elle est meilleure que les autres. Cependant, malgre l'autorité du savant qui l'a produite et de celui qui la patronne aujourd'hui, cette définition ne nous paraît pas irréprochable. Citons d'abord le texte (Wurtz, *Dictionnaire*, t. II, p. 1471, col. 1) :

« Liebig propose les définitions suivantes pour les acides et pour les sels : les acides sont certaines combinaisons hydrogénées dans lesquelles l'hydrogène peut être remplacé par des métaux ; les sels neutres sont des combinaisons du même ordre dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par une quantité équivalente d'un métal. Ce sont ces définitions que nous adoptons encore aujourd'hui. Mais il est nécessaire de les compléter en indiquant les conditions qui rendent possible une telle substitution et qui, d'une manière générale, rendent compte du caractère binaire des acides et des sels, ou, en d'autres termes, de cette facilité d'échange entre l'hydrogène et les métaux, ou entre les métaux eux-mêmes, lorsqu'ils sont contenus dans les sels. Liebig a parfaitement limité la classe des acides à *certaines* combinaisons hydrogénées. Toutes les combicaisons hydrogénées ne possèdent pas, en effet, la faculté d'échanger leur hydrogène contre un métal. Pour qu'il soit remplaçable par un élément électro-positif tel qu'un métal, il faut que l'hydrogène ait lui-même ce caractère, ou, en d'autres termes, qu'il possède cette polarité électrique qu'il n'acquiert que dans le voisinage d'éléments doués d'une polarité opposée. »

Plus loin (p. 1472, col. 2) : « On voit que la définition du sel repose sur celle de l'acide. »

Une remarque tout d'abord. Nous constatons avec regret cette tendance à distinguer la notion d'acides de la notion de sels, et à considérer les acides comme les générateurs des sels, de telle sorte que s'il n'y avait pas d'acides, il semble que l'on n'aurait pas pu imaginer la notion de sels. Semblable manière de voir ne nous paraît pas fondée. La notion de sels est tout à fait indépendante de la notion d'acides, et quand bien même ceux-ci n'existeraient pas, la notion de sels ne surgirait pas moins, et la classe ne serait pas moins nettement caractérisée tant sous le rapport de la constitution que de la fonction ; et, en effet, bien qu'il n'y ait ni acide carbonique ni acide hyposulfureux, par exemple, il n'en existe pas moins des carbonates et des hyposulfites. Les acides ne sont qu'une catégorie de sels, ce sont des sels hydriques ; ils n'ont aucun droit à être distingués de leurs semblables les sels argentiques, zinciques, etc. Nous ne nous expliquons pas cette prééminence accordée à une simple catégorie dans la classe, ni le point de vue tout particulier que l'on a choisi dans la question, quand il s'agissait de définir la classe elle-même, et de traiter, non d'une portion, mais de l'ensemble.

Autre remarque. — L'auteur ne se méprend-t-il pas lorsqu'il affirme que la définition des sels repose sur celle des acides? — Il nous montre en effet comme réaction capitale:

D'un côté les sels à cause de leur caractère binaire (binome, disait Gerhardt), permutant leur métal contre un autre métal;

D'un autre côté les acides, à cause de leur caractère binaire, permutant leur hydrogène contre un métal.

Si d'une part Zn chasse Cu d'une combinaison appelée *sel*;

Si d'autre part Zn dans les mêmes conditions chasse H d'une combinaison appelée *acide*;

Ou bien encore si : $\underbrace{AzO^3K}_{\text{Nitrate.}} + \underbrace{ClO^4H}_{\text{Acide perchlorique.}}$ donnent $AzO^3H + ClO^4K$

de la même façon que l'on a $AzO^3K + ClO^4Ag = AzO^3Ag + ClO^4K$
l'analogie pour ne pas dire l'identité des deux premières réactions, et celle des deux autres, nous forcent de dire que l'on caractérise les acides par la réaction même qui caractérise aussi les sels, et que l'on démontre ainsi l'identité de nature des uns et des autres; soutenir que leur nature est différente serait vraiment tâche malaisée. Comment donc dire que la définition des sels repose sur celle des acides, quand la réciproque est tout aussi vraie pour le moins, et même pour Gerhardt, à l'opinion duquel je me range sans hésiter, elle s'emblait plus vraie, puisqu'il définit les acides: des sels d'hydrogène (1). C'est qu'en réalité sels et acides ne sont pas même deux genres collatéraux d'une même famille. Les acides sont une espèce de sels, bien loin que les sels soient une espèce d'acides. Les acides se devront donc définir au moyen des sels; les sels ne sauraient l'être au moyen des acides.

D'ailleurs on peut faire des sels autrement que par la réaction des acides. Ainsi, anhydride sulfureux SO^2 et bioxyde de baryum BaO^2 donnent SO^4Ba, sulfate de baryte ; chlore et potassium $Cl + K$ donnent ClK chlorure de potassium. De ce qu'il semble avantageux, le plus souvent pour préparer un sel, de prendre tout d'abord un acide, il ne s'ensuit pas que ce mode spécial d'obtention puisse et doive être pris pour le caractère constitutif et fonctionnel des acides et des sels. C'est une circonstance accidentelle, et non une propriété essentielle.

Revenons cependant aux acides, puisqu'on les tient pour le principes des sels. Comme on le voit, l'idée que nous devons nous former des acides et des sels serait subordonnée à l'idée de métal; c'est le nœud même de la question. Or le mot *métal* est peu précis car il s'entend en diverses manières, et doit en conséquence être défini lui-même, sans quoi la définition du mot *acide* ne signifie rien.

Or, c'est en vain que j'en ai cherché l'explication dans le reste de l'article SELS comme dans l'article MÉTAL du même ouvrage. Je vais donc essayer de combler cette lacune.

Le mot *métal* a été employé primitivement pour désigner un groupe de corps simples que rapprochent un même ensemble de propriétés physiques; savoir : la propriété d'être opaques, solides, durs, résistants, susceptibles d'être polis, de refléchir la lumière, d'être laminés étirés, etc. ; propriétés pour lesquels les hommes les ont utilisés. — Puis sont venus les chimistes. Ayant remarqué que les composés auxquels ils donnaient le nom de sels contiennent les corps dénommés métaux pour leurs propriétés physiques; considérant d'un autre côté que les éléments qui, physiquement, ne sont point métaux, n'étaient pas aptes à remplacer l'hydrogène des acides et à former des sels, aux caractères physiques des métaux ils crurent pouvoir ajouter une propriété chimique importante, celle de former des sels. C'était déjà inexact, car cela n'est pas vrai d'une façon générale. En effet, l'arsenic, qui possède bien toutes les propriétés physiques des métaux (2), ne forme pourtant point de sels.

De la façon dont les sels paraissent se comporter sous l'influence du courant voltaïque naquit le système électro-chimique de Berzélius. Les sels furent dès lors considérés comme formés de deux parties, l'une électro-positive, l'autre électro-négative. Les métaux dans les sels sont électro-positifs.

Mais il est des composés qui ne contiennent pas de métaux et que l'on n'a jamais hésité à con-

(1) *Introduction à l'étude*, p. 103.
(2) Berzélius le range parmi les métaux. *Chimie*, t. II, p. 237. Paris, 1830.

sidérer comme des sels ; par exemple les corps dits sels ammoniacaux ; au lieu de distinguer ces deux sortes de sels, on chercha plutôt à les identifier. L'on admit par voie d'analogie que les sels ammoniacaux étaient constitués eux aussi par une partie électro-négative et une partie électro-positive, et l'on n'hésita pas à appeler celle-ci du nom de métal. C'est ainsi que Gerhardt, tout en rejetant le dualisme électro-chimique de Berzélius, considérait cependant les sels ammoniacaux et métalliques comme des binomes, au moins dans la réaction du double échange, et désignait les deux parties du binome par les mots *non métal* et *métal*, termes correspondant à ce que d'autres appelaient partie électro-négative et partie électro-positive du sel. Gerhardt prenait donc ce terme métal dans un sens très-étendu, puisqu'il y faisait rentrer non-seulement les vrais métaux physiques, mais encore H, AzH^4 et ses analogues, se bornant à appliquer quelquefois à ces derniers le nom de métaux composés (1).

Pour beaucoup le propre du métal fut de pouvoir remplir la fonction électro-positive dans un sel. De là une confusion et des contradictions qui embarrassent aujourd'hui la plupart des traités de chimie. Ainsi l'arsenic, qui, au propre, est véritablement un métal, n'est point chimiquement un métal puisqu'il ne fonctionne pas comme électro-positif dans les sels. Mais voici qui est bien autre chose : l'antimoine, l'étain, le bismuth, qui semblaient doublement métaux, métaux au physique et au chimique, puisqu'ils fonctionnent comme électro-positifs dans les sels, sont relégués hors de la classe des métaux (2). M. Naquet, outre l'arsenic et l'antimoine, range parmi les métalloïdes les neuf éléments suivants considérés communément comme métaux : zirconium, titane, étain, thorium, bismuth, uranium, tantale, niobium, vanadium (3).

Maintenant nous allons voir l'inverse. L'hydrogène, qui certes n'est pas physiquement un métal, est devenu un métal chimique par cette raison qu'il fonctionne comme électro-positif dans les acides que beaucoup considèrent comme des sels. Mais du moins l'hydrogène tient encore aux vrais métaux physiques par ce caractère qu'il est comme eux un corps élémentaire. Ce caractère lui-même disparaît quand on en vient à appeler métal le groupe d'atomes AzH^4 ammonium qui fonctionne dans les sels ammoniacaux comme le potassium dans les sels potassiques, et alors de l'idée primitive de métal il ne subsiste plus rien. Mais l'ammoniaque n'est pas seule ; elle arrive accompagnée de son escorte de phosphines, arsines, stibines, amines, oxyéthylènamines, alcaloïdes, groupes à chaque terme desquels devra correspondre, comme l'ammonium pour les sels ammoniacaux, un métal fictif, composé, et ne contenant le plus souvent aucun élément métallique. C'est le chaos.

Et cependant nous trouvons à l'article MÉTAUX du même Dictionnaire cette affirmation rassurante : « Pour tout homme ayant lu un traité de chimie, le mot *métalloïde* représente une idée aussi nette que celle de métal. » Assurément, mais quel est le degré de netteté attaché aujourd'hui au mot métal ? C'est ce qu'il fallait dire tout d'abord, et c'est ce que l'on a omis. Malheureusement, quoi qu'on affirme, l'idée de métal et celle corrélative de métalloïde sont si peu nettes, si ce n'est au point de vue physique, qu'on n'a jamais pu pour les distinguer indiquer un caractère d'ordre chimique de quelque valeur ; et que cette distinction des métaux et des métalloïdes est regardée comme dénuée de tout fondement et arbitraire (4). Et même M. Wurtz (5) affirme qu'elle doit disparaître.

Or, qu'est-ce que l'auteur de l'article SELS entend par le mot métal qu'il donne comme le caractère du sel ? Est-ce tout élément doué des propriétés physiques des métaux ? Mais nous savons que tout métal physique n'est pas apte à remplacer l'hydrogène des acides et à former des sels. Restreint-il la signification du mot métal de manière à n'y comprendre que ceux des métaux physiques qui sont aptes à remplacer l'hydrogène des acides et former des sels ? Mais cela n'avancerait à rien ; car si nous appelons métaux chimiques ceux d'entre les métaux

---

(1) *Introduction à l'étude de la chimie*, p. 91 et 84.

(2) Wurtz, *Chimie moderne*, p. 235, 3e édition. — Grimaux, *Chimie inorganique élémentaire*, p. 5.

(3) Naquet, *Principes de chmie*, t. 1, p. 102, 3e édition.

(4) Wurtz, *Chimie médicale*, 2e édit. p. 368. — *Chimie moderne*, 3e édit. p. 244. — Naquet, *Principes de Chimie*, 3e édit., p. 101.

(5) *Dictionnaire*, p. 453.

physiques qui sont aptes à former des sels, et si partant de là nous définissons les sels : des composés dans lesquels l'hydrogène de l'acide a été remplacé par un métal chimique, nous tournons dans un cercle sans issue. Rejette-t-il de la classe des métaux chimiques les dix ou douze éléments d'apparence métallique que M. Naquet range parmi les métalloïdes, c'est-à-dire parmi les éléments n'ayant pas l'apparence métallique, car c'est là ce qu'on doit entendre par métalloïdes (1)? Et de l'hydrogène lui-même en fait-il un métal ? Oui et non. Non, puisqu'il distingue les acides d'avec les sels et que ceux-ci sont caractérisés par la substitution d'un *métal* à l'hydrogène des acides. Oui, car à deux ou trois reprises il insinue que les acides sont des sels d'hydrogène. Comprend-il sous ce terme *métal* toute cette innombrable cohorte de composés ammoniums et analogues, remplissant dans les sels la fonction électro-positive ?

Sur tout cela il n'a pris nul souci de nous instruire, de sorte que nous ne savons ce que, pour lui, embrasse l'idée de métal, et qu'en outre nous ne pouvons dire si les composés appelés sels ammoniacaux et leurs analogues, sont ou ne sont pas à ses yeux de véritables sels. Si ce sont des sels, il y a donc autre chose que les métaux physiques aptes à engendrer des sels ; si ce ne sont pas des sels, quelle fonction leur assigne-t-il ? Ces points ne sont pas de minime importance me semble-t-il, et valaient bien la peine d'être au moins signalés.

Revenons maintenant à la définition des acides admise dans le Dictionnaire, et discutons-la en admettant, ce qui est vraisemblable, que le mot métal doive y être entendu au sens propre.

« Liebig, dit l'article, a parfaitement limité la classe des acides à *certaines* combinaisons hydrogénées » (celles seulement dans lesquelles l'hydrogène est remplaçable par un métal). « Toutes les combinaisons hydrogénées ne possèdent pas en effet la faculté d'échanger leur hydrogène contre un métal. » Il résulte nettement de là que toute combinaison hydrogénée dans laquelle pareille substitution ne pourra se produire n'est pas un acide. C'est pour cela que l'éthylamine, par exemple, $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$, ne peut être admise dans le groupe des acides.

De ce côté donc la notion d'acide est bien délimitée. Mais d'un autre côté elle est tout à fait vague et indéterminée ; elle a une brèche par laquelle on fait légalement rentrer dans la classe des acides quantité de composés hydrogénés satisfaisant à la condition énoncée de pouvoir remplacer H par un métal, et pourtant ce ne sont pas des acides.

$$\underbrace{C^2H^5,OH}_{\text{Alcool.}} + K = C^2H^5,OK + H$$

$$\underbrace{C^6H^5,OH}_{\text{Phénol.}} + Na = C^6H^5,ONa + H$$

$$\underbrace{C^2H^3O,H}_{\text{Aldéhyde.}} + Na = C^2H^3O,Na + H$$

$$\underbrace{C^2H^2}_{\text{Acétylène.}} + Na = C^2HNa + H$$

$$\underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + Na = AzH^2Na + H$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrate potassique.}} + Zn = \left.\begin{matrix} KO \\ KO \end{matrix}\right\} Zn + H^2 \qquad \text{etc.}$$

La potasse, l'ammoniaque, l'acétylène, le phénol, etc., remplacent H par un métal, comme ferait l'acide acétique, et cependant personne ne s'avise de considérer aucun de ces corps comme un acide. Or, une définition qui mène logiquement à ranger de ces corps avec les acides est vicieuse.

Je sais bien que l'on prétend remédier au vague de cette définition de Liebig par une expli-

(1) Wurtz, *Dictionnaire*, p. 378, 379.

cation du fait même qui sert de base à la définition. « Pour que l'hydrogène soit remplaçable par un élément électro-positif tel qu'un métal, il faut que cet hydrogène ait lui-même ce caractère, — ou, en d'autres termes, qu'il possède cette polarité électrique qu'il n'acquiert que dans le voisinage d'éléments doués d'une polarité opposée. » — Que résulte-t-il de tout ceci ? C'est que chaque fois que l'hydrogène, dans un composé, est remplaçable par un métal, il faut en conclure que cet hydrogène était électro-positif et associé à un élément électro-négatif. Ainsi, puisque, dans l'alcool, le phénol, etc., l'on réalise cette substitution d'un métal à H, il faut bien admettre que H y était électro-positif. Mais comme tout d'abord et indépendamment de toute théorie nous avons dénommé *acides* les composés hydrogénés dans lesquels s'effectue la substitution indiquée, d'après la définition même, les composés susdits sont toujours des acides au même titre que les acides acétique et chlorhydrique ; et de plus, nous voici conduits à admettre, chose au moins paradoxale, que dans la potasse KOH, le groupe KO est électro-négatif comme les groupes AzO^3, — SO^4 dans AzO^3H et SO^4H^2.

L'on voit donc que ce n'est pas dans la faculté de remplacer H par un métal que réside le caractère essentiel des acides, puisque cette réaction s'exécute non-seulement avec les acides, mais avec d'autres corps de fonctions diverses.

En résumé, nous ne saurions accepter la définition des sels adoptée dans le Dictionnaire, parce que :

1° Sans que l'on ait démontré que ce soient choses de genres différents, l'on distingue les acides d'avec les sels, quand tout prouve au contraire que non-seulement ce sont choses de même genre, mais même que les acides sont une sorte de sels;

2° Parce que la définition des acides convient à d'autres composés qu'aux acides;

3° Parce que l'on définit les sels au moyen des acides, c'est-à-dire le genre au moyen de l'espèce, une idée plus étendue par une idée moins étendue, ce qui est une impossibilité ;

4° Parce que les définitions proposées des acides et des sels reposent sur la substitution possible des métaux, et que le mot *métal* n'est pas défini chimiquement ;

5° Parce que les composés appelés *sels ammoniacaux* et leurs analogues paraissent exclus du groupe des sels et que l'on n'indique pas leur place dans la classification.

II. — M. A. Naquet, dans ses *Principes de chimie fondée sur les théories modernes*, livre qui se présente surtout comme œuvre de philosophie chimique, émet une définition des sels à laquelle on ne saurait non plus donner complète approbation.

M. Naquet (1) distingue d'abord les acides d'avec lec sels ; ce qui ne l'empêche pas, deux pages plus loin (p. 64) de proclamer que « philosophiquement les acides doivent être considérés comme des sels. » N'est-ce pas dire que cette distinction, sur laquelle nous nous sommes d'ailleurs expliqué, — est antiphilosophique, sans fondement, irrationnelle? — Pourquoi donc, dans une question de pure philosophie chimique, telle que la définition des sels, s'agiter en dehors du terrain philosophique et bâtir sur des imaginations? Les acides sont ou ne sont pas des sels. Si ce sont des sels, leur définition doit être comprise dans la définition du mot *sels;* et alors il est superflu de les définir à part, et illogique de les faire servir à la définition des sels. — Si ce ne sont pas des sels, il fallait éviter de dire que philosophiquement, c'est-à-dire en réalité, et en exacte vérité, ce sont des sels.

Pour définir les acides que, du consentement de M. Naquet, nous considérerons comme des sels, l'auteur fait intervenir, non pas la possibilité de substituer un métal à leur hydrogène basique, caractère insuffisant, mais leur réaction avec les hydrates métalliques, ce qui semble plus précis, cette réaction étant bien moins générale. Les acides, dit-il (p. 62), sont des composés hydrogénés qui, en réagissant sur les hydrates métalliques, remplacent leur hydrogène par un métal, avec production d'eau, par voie de double échange. — Mais les bases à leur tour, que sont-elles ? — Nous voyons encore (p. 64) que « philosophiquement elles doivent être considérées comme des sels », et je crois, pour mon compte, que cela est la vérité. Mais avant

(1) T. I[er], p. 62, 3e édit., 1875.

d'arriver à formuler cette manière de voir, M. Naquet définit les bases. Or les bases sont définies au moyen des acides, comme les acides l'ont été tout à l'heure au moyen des bases. « Les bases sont des hydrates de métaux ou de radicaux composés, susceptibles d'échanger leur métal ou leur radical composé contre l'hydrogène basique des acides par voie de double décomposition » (p. 62). — Convenons-en, pareil mode d'argumenter est peu rigoureux, et je doute qu'il satisfasse les moins exigeants.

Avec ces notions d'acides et de bases ainsi établies, M. Naquet aborde la définition des sels. « Les sels sont des produits qui résultent de la substitution d'un métal à l'hydrogène basique des acides; ou bien encore des produits qui résultent de la substitution du résidu halogénique d'un acide à l'oxhydryle des bases » (p. 63). — Ainsi, les sels sont définis au moyen des acides et des bases; — or, l'on nous dit que « philosophiquement acides et bases doivent être considérés comme des sels »; — les acides sont définis au moyen des bases, — les bases le sont au moyen des acides.

L'on voit donc que, loin de mener à une définition des sels, cette élaboration se résout, en fin de compte, en deux cercles vicieux s'étayant l'un sur l'autre. Rien n'a été défini, et la question reste tout entière.

II

Voilà quelques-unes des raisons pour lesquelles je considère comme défectueuses et inadmissibles les définitions des sels prônées aujourd'hui. — Je me suis donc trouvé conduit à tenter, moi aussi, — mais non sans hésitation, — la solution de ce problème, qui certes a sa difficulté; et, sans prétendre aucunement y avoir réussi, je donne ici l'exposé de mon essai. Pour arriver à mon but en procédant avec quelque méthode, je suis obligé de prendre les choses d'assez loin.

Gerhardt (1) appelait les sels des *binomes*, à cause de la propriété du double échange. — Cette conception me paraît fort juste; elle a été la base de mon travail.

I. — Les molécules chimiques peuvent être rapportées, suivant leur complication, à trois types, qui seront :

1° Type monome	Hg = 2 volumes;
2° Type binome	Cl - H = 2 volumes;
3° Type trinome	Cl - O - H = 2 volumes.

Les types binome et trinome seront désignés collectivement sous le nom de *types polynomes*.

1° Au *type monome* Hg (mercure), se rapportent les molécules non scindables en radicaux et formant un système unique. Exemples : Hg, — Az^2O, — AzO, — CO, etc.

2° *Type binome* Cl — H (acide chlorhydrique). — A ce type se rapportent les molécules constituées par deux systèmes de radicaux reliés directement entre eux. Il comprend les six (ou plus) genres suivants, dont voici la formule générale, avec des molécules prises pour exemples :

1°	${}^{\text{I}}(R) - {}'r^{1}$	H — Cl
2°	${}^{\text{II}}(R) - {}'r^{2}$	O — Cl^2 O — H^2
3°	${}^{\text{III}}(R) - {}'r^{3}$	Bo — Cl^3 Az — H^3
4°	${}^{\text{IV}}(R) - {}'r^{4}$	Si — Cl^4
5°	${}^{\text{V}}(R) - {}'r^{5}$	Ph — Cl^5
6°	${}^{\text{VI}}(R) - {}'r^{6}$	Os — Cl^6

Ces six genres forment une série. Chacun est constitué par un radical (R), et la valence de ces six radicaux va croissant de I à VI; c'est le noyau du binome. La quotivalence du noyau

(1) *Introduction à l'étude de la Chimie par le système unitaire*, p. 91.

est couverte par des radicaux mono ou polyvalents. Le noyau forme l'un des systèmes du binome, et l'ensemble des radicaux complémentaires forme l'autre système. Les deux systèmes de radicaux constituant la molécule binome offrent une différence électrique qui peut varier depuis 0 jusqu'au maximum. Ainsi :

Différence électrique nulle : Cl — Cl, H — H, O — O, (C^2H^5) — (C^2H^5)

Différence appréciable : $\underset{+}{K}$ — $\underset{-}{Cl}$, $\underset{+}{Ba}$ — $\underset{-}{O}$, $\underset{+}{K^2}$ — $\underset{-}{S}$.

Les radicaux complémentaires peuvent eux-mêmes être doués de tendances électriques plus ou moins différentes. Ainsi :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right.}_{\text{Ammoniaque.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l}(C^2H^3O)\\H\\H\end{array}\right.}_{\text{acétamide.}}$$

3° *Type trinome* Cl — O — H acide hypochloreux. — A ce type se rapportent les molécules constituées par deux systèmes de radicaux conjugués sur un noyau polyvalent, presque toujours $(''O)^n$ électro-négatif. — Ce type comprend les six (et plus?) genres suivants, dont voici la formule générale avec des exemples :

1°	$^{I}(R)$ — O — $'r$	$\underbrace{Cl — O — H}_{\text{Acide hypochloreux,}}$
2°	$^{II}(R)$ — O^2 — $'r^2$	$\underbrace{S — O^2 — H^2}_{\text{Acide hydrosulfureux.}}$; $\underbrace{SO^2 — O^2 — H^2}_{\text{Acide sulfurique.}}$
3°	$^{III}(R)$ — O^3 — $'r^3$	$\underbrace{PhO — O^3 — H^3}_{\text{Acide phosphorique.}}$
4°	$^{IV}(R)$ — O^4 — $'r^4$	$\underbrace{(C^4H^6) — O^4 — H^4}_{\text{Erytrite.}}$
5°	$^{V}(R)$ — O^5 — $'r^5$	$\underbrace{(C^6H^7O) — O^5 — H^5?}_{\text{Glucose.}}$
6°	$^{VI}(R)$ — O^6 — $'r^6$	$\underbrace{(C^6H^8) — O^6 — H^6}_{\text{Mannite.}}$

Dans le type trinome, l'on distingue trois parties :

1° Un noyau moléculaire fondamental, formé par un radical (R), dont la valence va croissant de un, d'un terme au suivant, de I à VI ;

2° Ce noyau fondamental relie un nombre d'atomes d'oxygène $''O$ bivalent, égal à sa valence, — de sorte qu'il reste à chacun de ces atomes d'oxygène un pôle ou point affinitaire actif (atomicité), dont l'ensemble est couvert par des radicaux équivalents complémentaires mono ou polyvalents. Ces atomes d'oxygène sont appelés : *noyau conjuguant*;

3° Le système des radicaux complémentaires est formé soit par des radicaux identiques, ou de tendance électrique semblable (synergiques), — soit par des radicaux présentant entre eux une différence électrique plus ou moins grande.

La différence électrique entre le noyau moléculaire et le système des radicaux complémentaires n'est jamais nulle, à cause du noyau conjuguant $(''O)^n$ essentiellement électro-négatif, et dont l'influence se portant sur celui des deux systèmes qui possède déjà relativement à l'autre une tendance électro-négative, établit en définitive une différence électrique appréciable; de telle sorte que si, au point de vue de la constitution, l'on doit distinguer trois parties dans une molécule trinome, au point de vue des tendances électriques, il n'y en a

que deux. Un corps tel que $(C^2H^3O) — O — (C^2H^3O)$, anhydride acétique, dans lequel on serait peut être tenté de voir une molécule trinome, avec deux systèmes identiques, et à différence électrique nulle, est en réalité une molécule binome, et doit être écrite :

$$\left.\begin{matrix} {}'(C^2H^3O) \\ {}'(C^2H^3O) \end{matrix}\right\} O \quad \text{comme} \quad \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} O; \quad \text{et est analogue à} \quad \underbrace{{}''(SO^2) — O}_{\text{Anhydride sulfurique.}}$$

Ajoutons enfin, bien que cela soit peu utile à notre sujet, qu'il existe des molécules relevant de types mixtes, à la fois binome et trinome. Ainsi :

$$\underbrace{{}''(C^2H^4)\left\{\begin{matrix} — O — H \\ — O — H \end{matrix}\right.}_{\text{Glycol.}}$$

$$\underbrace{{}''(C^2H^4)\left\{\begin{matrix} — O — H \\ — Cl \end{matrix}\right.}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}}$$

$$\underbrace{{}''(C^2H^4)\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.}_{\text{Bichlorure d'éthylène.}}$$

Le glycol relève du type trinome pur ; le bichlorure d'éthylène relève du type binome pur, et la monochlorhydrine est mi-trinome et mi-binome.

Avant d'aller plus loin, je dois prévenir une objection qui pourrait surgir dans la suite. Je classe la molécule $\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$ dans le type binome, ce qui ne m'empêche pas de la présenter dans maintes occasions comme une molécule trinome $\underset{-}{H} — \underset{-}{O} — \underset{+}{H}$, et en faisant cela je ne crois pourtant pas commettre une contradiction. Il me semble, en effet, que pour les molécules, on doit distinguer l'état statique et l'état dynamique. L'état statique, c'est l'état des molécules d'eau, par exemple, dans une masse d'eau pure. Là, les atomes constituants ne sont soumis à aucune influence perturbatrice, et si l'on admet que dans H^2O, O est électro-négatif, je ne vois pas sur quoi l'on se fonderait pour dire que les deux atomes d'hydrogène ne sont pas électro-positifs au même degré, et qu'il y aurait entre eux la plus petite différence d'état électrique ; dans le cas indiqué $H^2 — O$ est absolument comparable à $''Ba — O''$ où $\overset{''}{Ba}$, équivalent de H^2, est électro-positif. — Mais, que l'on introduise dans cette masse d'eau un corps capable de réagir sur les molécules d'eau, sous son influence perturbatrice une évolution intime s'exécute dans la molécule entre les atomes, et ceux-ci se disposent suivant un autre arrangement, suivant le type trinome. La molécule est alors dans un état dynamique, elle est sollicitée à réagir, elle sollicite elle-même, et elle entre en réaction avec le corps en présence duquel on l'a mise. — Ainsi, dans de l'eau $(\underset{+}{H^2} — \underset{-}{O})$ versons de l'oxalate d'éthyle

$$\underbrace{\underset{-}{C^2O^2}\left\{\begin{matrix} — O — C^2H^5 \\ — \underset{-}{O} — \underset{+}{C^2H^5} \end{matrix}\right.}_{\text{Corps trinome.}}$$

les molécules d'eau deviendront :

$$\underbrace{\underset{-}{H} — \underset{-}{O} — \underset{+}{H}}_{\text{Corps trinome.}}$$

et feront le double échange avec l'éther oxalique. — Les molécules d'eau peuvent aussi réagir en tant que corps binome.

Comment reconnaitre qu'un corps est un polynome? Cette question se résoudra soit par l'examen de son mode de génèse qui le montrera comme résultant de la conjugaison de plusieurs radicaux ; soit par l'examen de ses fonctions ou ensemble de réactions, où on le verra se scinder en plusieurs radicaux ; soit par des considérations d'analogie.

II. — Les réactions auxquelles se prêtent les molécules sont de diverses sortes.

A. *Adjonctions.* — Deux molécules se rivent purement et simplement; leur individualité n'est qu'en partie masquée

$$SO^4K^2 + SO^4Fe'' = \left\{ \begin{array}{l} SO^4K^2 \\ SO^4Fe'' \end{array} \right\}$$

A'. *Scission.* — C'est la réaction inverse. Une molécule complexe formée par adjonction se scinde en ses molécules génératrices.

$$\left. \begin{array}{l} SO^4Fe' \\ 7(OH^2) \end{array} \right\} = SO^4Fe + 7(OH^2).$$

B. *Combinaison, addition.* — Deux molécules se pénètrent, se greffent réciproquement. La résultante possède une individualité propre: — individualité des composants abolie :

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{C^2H^4Cl^2}_{\text{Bichlôrure d'éthylène.}}$$

B' *Dédoublement.* — La molécule se divise en deux ou plusieurs molécules :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2(C^2H^6O)}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Gaz carbonique.}}$$

C. *Évolution.* — Les radicaux, ou atomes de plusieurs molécules réagissantes, passent de l'une à l'autre; formation de molécules à fonctions nouvelles :

$$\underbrace{C^2H^3O - O - K}_{\text{Acétate.}} + \underbrace{CHO - O - K}_{\text{Formiate.}} = \underbrace{C^2H^3O, H}_{\text{Aldéhyde}} + \underbrace{CO^3K^2}_{\text{Carbonate.}}$$

$$\underbrace{C^7H^5O, H + C^7H^5O, H}_{\text{2 molécules hydrure de benzoïle.}} + KOH = \underbrace{C^7H^5O - O K}_{\text{Benzoate.}} + \underbrace{C^7H^7 - OH}_{\text{Alcool benzylique.}}$$

Beaucoup d'isoméries résultent d'une évolution des atomes d'une molécule (cyanate d'ammoniaque = urée).

D. *Partage* ou *déhiscence.* — Une ou plusieurs molécules d'oxyde bihydrique HOH, ou ses analogues KOH, KOK, se scindent chacune en deux groupes monovalents, 'H — '(OH), qui vont couvrir pareil nombre de pôles affinitaires mis en liberté par une molécule qui s'ouvre. Formation de molécules à fonctions nouvelles.

$$\underbrace{\left. \begin{array}{l} (C^2H^3O) \\ (C^2H^3O) \end{array} \right\} O}_{\text{Anhydride acétique.}} + HOH = \underbrace{\begin{array}{l} (C^2H^3O) - O - H \\ (C^2H^3O) - O - H \end{array}}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{\left. \begin{array}{l} PhO^2 \\ PhO^2 \end{array} \right\}}_{\text{Anhydride phosphorique}} O + 3\,H^2O = \underbrace{2\,PhO \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right.}_{\text{Acide phosphorique.}}$$

$$\underbrace{Bo^2S^3}_{\text{Sulfure de bore.}} + 6\,H^2O = \underbrace{2\,BoO^3H^3}_{\text{Acide borique.}} + 3\,H^2S$$

D' *Émission* d'oxyde bihydrique ou analogues, etc.; formation de molécules à fonctions nouvelles, anhydrides, etc.

$$\underbrace{\begin{array}{l} C^2H^5OH \\ C^2H^5OH \end{array}}_{\text{2 molécules alcool.}} = \underbrace{\left. \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \right\}}_{\text{Anhydro-alcool (éther).}} O + H^2O$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} \overbrace{C^2H^3O - O - K}^{\text{Acétate.}} \\ C^2H^3O - O - Cl \end{array}}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{\left. \begin{array}{l} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{array} \right\} O}_{\text{Anhydride acétique.}} + KCl$$

E. *Substitutions.* — La substitution est le remplacement d'une ou plusieurs portions dans une molécule par des groupes équivalents, de sorte que la constitution physique de la molécule n'est pas modifiée, ni même sa fonction généralement.

a. Substitution simple. — Elle consiste dans l'élimination des éléments d'une molécule dans une ou plusieurs molécules, et par leur remplacement par une molécule équivalente.

$$\underbrace{\begin{matrix}(C^2H^5)I \\ (C^2H^5)I\end{matrix}}_{\text{2 molécules d'iodure d'éthyle.}} + \left.\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}(C^2H^5)Cl \\ (C^2H^5)Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}I \\ I\end{matrix}\right\}$$

$$\underbrace{''(C^2H^4)I^2}_{\text{Iodure d'éthylène.}} + Cl^2 = (C^2H^4)Cl^2 + I^2$$

$$SO^4Ag^2 + ''Cu = SO^4Cu'' + 'Ag^2$$

Dans ce cas comme dans le suivant (*b*, 1°) l'on conçoit que la fonction de la molécule soit différente après la substitution, selon la nature des atomes se substituant.

$$CS^2 + 2Cl^2 = CCl^4 + S^2$$

b. Substitution réciproque. — Deux molécules A, B, sont en présence et vont réagir mutuellement. Or, il peut arriver deux choses.

1° Dans un radical de la molécule A un ou plusieurs atomes constituants vont être remplacés par des atomes équivalents fonctionnant actuellement comme radicaux dans la molécule B ; tandis que, inversement, les atomes déplacés dans le radical de la molécule A vont venir fonctionner comme radicaux dans la molécule B. C'est la substitution réciproque atomique :

$$\underbrace{(C^2H^3O)-O-K}_{\text{Acétate.}} + Cl-Cl = \underbrace{(C^2H^2ClO)-O-K}_{\text{Chloracétate.}} + H-Cl$$

2° Deux polynomes A, B, peuvent échanger un radical tout entier, réaction que j'appellerai permutation. Elle est très-fréquente, puisque, selon Gerhardt (qui l'appelait *double échange*), les trois quarts des corps de la chimie sont susceptibles de l'éprouver (1). Or, les polynomes qui se prêtent à la permutation sont de deux sortes. Les uns sont ceux capables d'effectuer la réaction désignée ci-dessus sous le nom de déhiscence. Nous les appellerons *halidorizes* (αλς-ριζα), parce qu'en fixant $(H^2O)^n$ ils engendrent des corps que nous appelons *halides*.

$$BoAz + 4H^2O = BoO^3H^3 + AzH^4OH$$

$$Mg^3Az^2 + 8H^2O = 3MgO^2H^2 + 2AzH^4OH$$

$$\left.\begin{matrix}AzO^2 \\ AzO^2\end{matrix}\right\} O + \begin{matrix}HOH \\ HOH\end{matrix} = \begin{matrix}AzO^3H \\ AzO^3H\end{matrix}$$

Parmi les halidorizes nous mentionnerons particulièrement ceux qui, en fixant $(H^2O)^n$ engendrent des acides. Dans cette sorte d'halidorizes, les deux systèmes du polynome sont nettement électro-négatifs, et dans les acides produits, nous trouvons ces deux systèmes fonctionnant comme électro-négatifs. Exemples :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{-}{Cl} \\ \underset{-}{Cl}\end{matrix}\right\} \underset{-}{O}}_{\text{Anhydride hypochloreux.}} + HOH = \underbrace{\begin{matrix}Cl - O - \overset{+}{H} \\ \overset{-}{\underset{-}{Cl}} - \overset{-}{\underset{-}{O}} - \underset{+}{H}\end{matrix}}_{\text{2 molécules acide hypochloreux.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O) \\ \underset{-}{(C^2H^3O)}\end{matrix}\right\} \underset{-}{O}}_{\text{Anhydride acétique.}} + HOH = \underbrace{\begin{matrix}(C^2H^3O) - O - H \\ \underset{-}{(C^2H^3O)} - \underset{-}{O} - \underset{+}{H}\end{matrix}}_{\text{2 molécules acide acétique.}}$$

(1) *Introduction au système unitaire*, p. 90. — *Chimie organique*, t. IV, p. 570.

$$\underbrace{\underset{-\,-}{PhCl^5}}_{\text{Chlorure de phosphore.}} + 4(HOH) = \underbrace{\underset{-}{PhO} - O^3 - \underset{+}{H^3}}_{\text{Acide phosphorique.}} + 5\underset{-}{Cl} - \underset{+}{H}$$

Or, ces halidorizes peuvent se modifier par la substitution à un ou plusieurs de leurs radicaux, de radicaux de même fonction, synergiques. Ainsi :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)\\(C^7H^5O)\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C^2H^3O)\\(C^7H^5O)\end{matrix}\right\}O}_{\text{2 molécules anhydride. Acéto-benzoïque.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)\\(C^2H^3O)\end{matrix}\right\}O}_{\text{Anhydride acétique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^7H^5O)\\(C^7H^5O)\end{matrix}\right\}O}_{\text{Anhydride benzoïque.}}$$

Cette sorte de permutation, qui est la moins fréquente, nous la nommerons *mutation*.

D'autres polynomes dont quelques-uns susceptibles peut-être d'exécuter aussi la réaction de partage ou déhiscence, se prêtent à une permutation à laquelle nous donnerons le nom de *double échange*. Exemples.

$$\begin{matrix}\overbrace{SO^4Na^2}^{\text{Sulfate sodique.}}\\ \underbrace{(AzO^3)^2Ca}_{\text{Azotate de calcium.}}\end{matrix} = \begin{matrix}\overbrace{2AzO^3Na}^{\text{Azotate de sodium.}}\\ \underbrace{SO^4Ca}_{\text{Sulfate de calcium.}}\end{matrix} ; \quad \begin{matrix}\overbrace{(C^2H^3O^2) \quad - \quad (C^2H^5)}^{\text{Acétate d'éthyle.}}\\ \underbrace{HO - H}_{\text{Hydrate d'hydr.}}\end{matrix} = \begin{matrix}\overbrace{(C^2H^3O^2) - H}^{\text{Acide acétique.}}\\ \underbrace{HO - C^2H^5}_{\text{Hydrate d'éthyle.}}\end{matrix}$$

III. — J'appelle *halides* ceux d'entre les polynomes qui sont aptes à effectuer la réaction du double échange. Sont aptes au double échange les polynomes seuls dont les deux systèmes, possédant intrinsèquement une énergie d'affinité considérable, ont amorti par le fait de leur combinaison une notable partie de cette énergie. Cette dépense d'énergie, nous pouvons l'évaluer par la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison. Or, les radicaux qui, en se combinant, émettent une plus grande quantité de chaleur, ce sont, d'une façon générale, ceux qui présentent entre eux une différence électrique plus grande. Maintenant, l'on peut se demander quelle quantité d'énergie intrinsèque doivent posséder des radicaux, et combien ils doivent en amortir pour que le polynome qui résulte de leur combinaison soit un halide; ou, en d'autres termes, quelle est la grandeur de la différence d'état électrique que doivent présenter deux systèmes de radicaux pour pouvoir se prêter au double échange? Ces questions, que l'on commence à peine à se poser, ne sont peut-être pas près d'être résolues; quoi qu'il en soit à cet égard, à mon avis, la condition qui fait qu'un polynome est susceptible de se prêter au double échange, c'est une différence électrique notable, suffisante, indéterminée encore, entre les deux systèmes de radicaux qui le constituent.

La fonction halide est d'autant plus acquise et parfaite pour un polynome, que la différence électrique entre les deux systèmes de radicaux est plus grande. C'est ainsi que (K-Cl) est un polynome certainement halide; la différence électrique entre les deux systèmes est à son maximum, les deux radicaux K, Cl, occupant les deux extrêmes de l'échelle électrique. — Dans (Cl-I), qui appartient au même type, la fonction du double échange est abolie. On remarque que la différence électrique est ici à peu près nulle, Cl et I étant très-rapprochés dans la série électrique (1). Entre ces deux extrêmes, on trouve une foule d'halides dont les deux systèmes présentent une différence électrique plus ou moins grande; il y a là, pour ainsi dire, une série descendant par degrés insensibles depuis les halides les mieux caractérisés, jusqu'à d'autres polynomes où la faculté du double échange est contestable ou abolie. De sorte que la ligne de séparation entre les vrais halides et les polynomes qui ne le sont pas ne peut être placée qu'arbitrairement.

Un grand nombre de polynomes ne sont nullement aptes aux substitutions réciproques de radicaux et particulièrement au double échange, les glucosides, par exemple, dont la fonction caractéristique consiste à fixer $(H^2O)^n$ et à se dédoubler en glucose et produits divers. Ainsi,

---

(1) *Série électrique des éléments.* Berzelius, t. IV, p. 570, Paris, 1831. — Pelouse et Fremy, *Chimie générale*, 3e édit., t. 2, p. 4. — Wurtz, *Dictionnaire*, t. 1. p. 76.

il ne serait pas exact de dire que les polynomes sont des corps aptes au double échange, mais il l'est de dire que les corps aptes au double échange sont des polynomes.

Le double échange consiste en ce que : le système électro-positif du polynome A se substitue au système électro-positif du polynome B, et réciproquement, le système électro-positif de B se substitue au système électro-positif de A. — Si l'on veut, l'on peut dire que ce sont les systèmes négatifs qui évoluent. — Bref, ce qui était électro-positif avant la réaction l'est encore après, — ce qui était électro-négatif reste électro-négatif. C'est ce qu'exprime cette loi de Becquerel : Dans les doubles échanges l'équilibre des forces électriques n'est point troublé. — Notons que les produits sont eux-mêmes halides.

$$\left.\begin{array}{l} \underbrace{(S\overset{-}{O^2}) - \overset{-}{O^2} - \overset{+}{Mg}}_{\text{Sulfate de magnes.}} \\ \underbrace{\underset{-}{Cl^2} \qquad - \underset{+}{Ba}}_{\text{Chlorure de baryum.}} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} (S\overset{-}{O^2}) - \overset{-}{O^2} - \overset{+}{Ba} \\ \underset{-}{Cl^2} \quad - \quad \underset{+}{Mg} \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{c} \underbrace{(C^2\overset{-}{H^3}O) - \overset{-}{O} - (C^2\overset{+}{H^5})}_{\text{Acétate d'éthyle.}} \\ \underbrace{\underset{-}{H} - \underset{-}{O} - \underset{+}{K}}_{\text{Hydrate de Polasse.}} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} (C^2\overset{-}{H^3}O) - \overset{-}{O} - \overset{+}{K} \\ \underset{-}{H} - \underset{-}{O} - \underset{+}{(C^2H^5)} \end{array}\right.$$

Nous définirons le double échange : une substitution réciproque de radicaux homo-électriques dans deux polynomes à systèmes suffisamment énanti-électriques (Εναντιος contraire), halides.

Bien que le double échange s'effectue lorsque l'on agit par voie sèche, néanmoins, il est vrai de dire qu'il ne s'effectue d'une manière normale que si les polynomes sont dissous : c'est la condition qui d'ailleurs se réalise le plus souvent. Est-ce à dire que nous rejetterons de la classe des halides tout corps insoluble et incapable par conséquent de faire le double échange par voie liquide ? Nullement, mais alors, pour reconnaître si un corps insoluble est un halide, nous nous appuierons sur diverses considérations. Ainsi le corps SO^4Ba sulfate de baryte est insoluble. Nous disons cependant que c'est un halide parce que : 1° c'est un corps qui résulte d'un double échange entre deux halides, et nous avons dit que le produit d'un double échange entre deux halides est lui-même un halide ; 2° nous remarquons dans ce composé deux systèmes de radicaux SO^4 et Ba. Or, nous voyons SO^4 fonctionnant comme système électro-négatif dans des corps incontestablement halides, SO^4Zn. De même, nous trouvons Ba fonctionnant comme système électro-positif dans de vrais halides : Cl^2Ba. Il n'y a nulle témérité à conclure que le polynome SO^4Ba, qui résulte de l'union de ces deux systèmes, est lui-même un halide, et que s'il n'est pas apte à faire le double échange par voie liquide, cela tient à une condition particulière : son insolubilité, et non à sa constitution qui est celle des halides les plus accentués.

Il faut poser en principe général que, dans les doubles échanges, la réaction entre les masses en présence n'est que partielle ; — de telle sorte que, bien qu'au début il n'y ait en présence qu'un seul couple de polynomes, par le fait de la réaction il y en a bientôt deux, dont le travail contraire s'équivaut et s'annule par conséquent.

$$\underbrace{\begin{array}{l} n\left[(AzO^3)Na\right] \\ n\left[(C^2H^3O^2)Ag\right] \end{array}}_{\text{Couple générateur.}} = \underbrace{\begin{array}{l} x\left[(AzO^3)\ \ Ag\right] \\ x\left[(C^2H^3O^2)Na\right] \end{array}}_{\text{Produit.}} + \underbrace{\begin{array}{l} y\left[(AzO^3)\ \ Na\right] \\ y\left[(C^2H^3O^2)Ag\right] \end{array}}_{\text{Reste.}}$$

$n = x + y$; — x varie suivant la nature des halides du couple générateur, et suivant diverses circonstances.

Par suite de conditions accidentelles, savoir : l'insolubilité ou la volatilité plus ou moins

grandes de l'un des corps produits, celui-ci se dérobant au conflit, l'équilibre d'action, la compensation entre le travail des deux couples se trouve détruite et le double échange se poursuit dans le couple primitif d'autant plus loin que le corps produit est plus insoluble ou plus volatil; de telle sorte que, si cette insolubilité ou volatilité étaient absolues, la décomposition du couple primitif serait totale et qu'il n'y aurait pas de reste. La réaction peut alors être formulée de la sorte :

$$\underbrace{\begin{matrix} n\,(N - P) \\ n\,(N' - P') \end{matrix}}_{\text{Couple générateur.}} = \underbrace{\begin{matrix} n\,(N - P') \\ n\,(N' - P) \end{matrix}}_{\text{Produit.}}$$

N, P, N', P' désignent les systèmes positifs et négatifs des polynomes réagissants.

On peut admettre que, dans un couple d'halides réagissants, les radicaux forts se recherchent et s'unissent entre eux, et cela en proportion d'autant plus grande que leur affinité est plus forte que celle des autres; de telle sorte que si deux radicaux d'état électrique opposé ont une énergie d'affinité très grande, et deux autres une énergie relativement très-faible, l'union des radicaux forts se fera sans reste, le double échange sera total.

$$\begin{matrix} n\,(SO^4 - H^2) \\ n\left[\,(HO - H)^2\,\right] \end{matrix} = \begin{matrix} n\,(SO^4 - K^2) \\ n\left[\,(HO - H)^2\,\right] \end{matrix}$$

Pareille chose se passe entre l'acide sulfurique et le borate de sodium, etc.

Le système électro-négatif des halides est constitué :

1° Soit par un seul élément fortement négatif, Ox, Fl, Cl, Br, I. Mais pour peu que l'on descende dans la série électro-chimique, l'on arrive bientôt à des éléments qui ont perdu la faculté de fonctionner comme radicaux électro-négatifs. C'est ainsi que dans les azotures, phosphures, arséniures, la faculté du double échange n'est plus aussi manifeste que dans les sulfures, et *a fortiori* que dans les iodures, bromures, chlorures, oxydes.

2° Soit par des radicaux composés dont la tendance négative résulte de l'accumulation d'atomes essentiellement négatifs, presque toujours Ox. Sur d'autres éléments moins négatifs : $PhO^4 - K^3$, $MnO^4 - K^2$. Et ici l'on pourrait distinguer plusieurs sortes de radicaux négatifs tels que ceux qui résultent :

a. D'un seul élément associé à de l'oxygène, PhO^4, MnO^4;

b. Tels que les radicaux d'acides alcooliques (acides formique, glycolique, succinique, etc.), lesquels sur un atome de carbone primaire portent un oxhydryle OH adjacent à un atome d'oxygène sur ce même atome de carbone.

$= H^3C - COOH$, acide acétique.

c Tels que les radicaux qui doivent leur fonction négative à l'accumulation du groupe (AzO^2), comme nous en avons un exemple si remarquable dans la série des acides mono, bi, tri-nitrophéniques.

IV. — Nous distinguerons plusieurs sortes d'halides :

1° Les sels ou halométides;

2° Les halammides;

3° Les halhydro-carbides.

1° Les sels sont des halides (polynomes susceptibles de double échange), dont le système positif est formé par un ou plusieurs radicaux simples (éléments). Les éléments capables de fonctionner comme radicaux simples dans le système électro-positif des sels, nous les appellerons *métides*. $\underset{-}{I} - \underset{+}{K}$ $(C^2H^3O) - O - \underset{+}{Ag}$

Nous distinguerons plusieurs catégories de sels.

a. Acides. Ce sont les sels dans lesquels le système électro-positif est occupé par H^n

$$\underset{+}{Cl - H}\ ,\quad (SO^2)\left\{\begin{matrix} O - H \\ O - \underset{+}{H}\end{matrix}\right.\quad PhO\left\{\begin{matrix} O - H \\ O - H \\ O - \underset{+}{H}\end{matrix}\right.$$

b. Sels proprement dits, dans lesquels le système positif est occupé par des métides autres que H.

$$(SO^4\ \underset{+}{Zn})\ (AzO^3\ \underset{+}{Ag})$$

c. Hydrates métidiques. Sont des sels dont le système négatif est occupé par : $(OH)^n$

$$(HO\ K);\ \begin{matrix}(H\ O) \\ (H\ O)\end{matrix} Ba$$

d. J'appelle *oxydes* ou *haloxydes*, les sels dont le système négatif est formé par : O^n

$$:\ \underset{+\ -}{Ca\,O};\ \underset{+\ -}{Fe\,O};\ \underset{+\quad -}{Fe^2\,O^3}$$

Tous les composés nommé *oxydes* ne sont pas des sels,

e. Eméto-sels. — Dans un groupe peu nombreux de sels, le système positif contient un radical formé d'nn élément ordinairement trivalent, combiné à de l'oxygène, ordinairement un atome; de sorte que ce groupe possède encore un pôle ou point affinitaire libre siégeant sur l'élément trivalent, et fonctionne comme monovalent. Tels sont le groupe uranyle $'(\overset{III}{U}\ \overset{II}{O})$, antimonyle $'(\underset{III}{Sb} - \underset{II}{O})$ qui fonctionne dans l'émétique.

$$(C^4H^4O^4)\left\{\begin{matrix} - O - K \\ - O - (Sb - O)\end{matrix}\right.$$

Aux éméto-sels ne pourrait-on pas rapporter deux corps qui en présentent la constitution, mais qui s'en éloignent en ce qu'ils ne paraissent pas aptes à faire le double échange ? Ce sont les corps désignés sous le nom de sulfate acide, et sulfate neutre de nitrosyle.

$$\left[(SO^2)\begin{matrix} - O - H \\ - O\ (\underset{III}{Az} - O)\end{matrix}\right];\ \left[(SO^2\begin{matrix} - O - (\overset{III}{Az} - O) \\ - O - (\underset{III}{Az} - O)\end{matrix}\right]$$

A propos des acides trinomes et des hydrates métidiques, je dois faire une remarque. Ces deux catégories de sels ont ceci de commun qu'ils contieunent chacun $(OH)^n$. La différence résulte de ce que les acides contiennent un métide H faiblement positif et un noyau fondamental fortement négatif, et dont la tendance négative se trouve corroborée par l'influence négative du noyau Ox. Exemple (AzO^2) — O - H. Dans les hydrates métidiques $H^2O^2 - \underset{+}{Ba}$ c'est le contraire ; le métide est relativement fortement positif, tandis que le système négatif est constitué par un élément H très-faiblement négatif, quoiqu'il bénéficie de l'influence du noyau conjuguant O^n négatif. — Or l'on voit quelquefois dans les hydrates dont le métide est assez éloigné de l'extrémité positive de la série électrique, tels que l'hydrate de zinc H^2O^2Zn, l'hydrogène et le métide intervertir leur fonction, et l'hydrate se transforme en acide. C'est que l'influence négative de O^n abandonne H pour se porter sur Z^n, et l'hydrate de zinc $\underset{-\ \ +}{H^2O^2Z^n}$ devient acide zincique $\underset{+\,-\,-}{H^2O^2Zn}$.

Qu'est-ce qui provoque cette évolution intime, cette modification isomérique ? C'est l'intervention d'un acide ou d'un hydrate, à fonction fortement accusée. Ainsi, en présence de SO^4H^2, le corps ZnO^2H^2 fonctionne comme hydrate $\underset{-\,-\,+}{H^2O^2Zn}$; tandis qu'avec l'hydrate potassique il fonctionne comme acide $\underset{+\,-\,-}{H^2O^2Zn}$.

Un polynome qui pratique le double échange peut aussi se prêter à d'autres réactions. Ainsi SO^4Cu est un polynome qui en réagissant sur $\underset{-\,-\,+}{H^2O^2Ba}$ fait le double échange et est dans cette circonstance un halide, et particulièrement un sel. — Mais ce même polynome

peut subir, par exemple, des substitutions simples $SO^4, Cu + Zn = SOZn + Cu$; où bien des adjonctions $SO^4Cu + 5H^2O = SO^4Cu, 5H^2O$.

Mais dans ces réactions le polynome SO^4Cu n'est pas un sel, car un polynome n'est sel que dans la réaction du double échange; en dehors de là, ce n'est plus qu'un polynome, apte à différentes réactions, suivant les conditions.

2° *Halammides.* — Ce sont des polynomes halides dans lesquels le système électro-positif est constitué soit par le groupe (AzH^4) ammonium, soit par ce groupe modifié par des radicaux carbonés synergiques substitués à partie ou totalité des quatre atomes d'hydrogène.

Le groupe $'(AzH^4)$ est monovalent. Il a pour élément fondamental l'azote ^vAz, dont quatre points affinitaires sont couverts par des atomes d'hydrogène; l'on sait que l'accumulation des atomes d'hydrogène sur un élément a pour effet de donner à celui-ci des tendances plus électro-positives. Sous ce rapport, il y a entre l'hydrogène et l'oxygène une sorte d'antagonisme puisqu'ils produisent des effets opposés $\underset{-}{AzO^3}, \underset{+}{AzH^4}$, nitrate d'ammonium.

Quant au cinquième point ou pôle affinitaire, resté vacant sur l'atome d'azote, il relie la partie électro-négative d'un acide et ainsi se trouve complété et constitué l'halammide.

Nous distinguerons :

a. Les sels d'ammonium, dans lesquels quatre pôles ou points affinitaires de l'atome d'azote sont couverts par des atomes d'hydrogène, et le cinquième par la partie négative d'un acide.

$$\underbrace{(C^2H^3O) - O - '(AzH^4)}_{\text{Acétate d'ammonium.}}$$

b. Ammoniums composés. — Au moins un des quatre atomes d'hydrogène de l'ammonium remplacé par un radical hydrocarboné.

$$\underbrace{\left[(C^2H^3O) - O - \left(Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)\\ H^3\end{matrix}\right.\right)\right]}_{\text{Acétate d'éthylammonium.}}$$

Les hydrates d'ammoniums composés rentrent dans ce groupe :

$$\underbrace{\left('H - O - \left(Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right.\right)\right)}_{\text{Hydrate de diéthylammonium.}}$$

c. Amoxyniums. — Au moins un radical oxhydrocarboné (alcoolique; — non acide) substitué à un atome d'hydrogène de l'ammonium.

1° *Produits artificiels.* — Sels d'oxyéthylénamine, etc.

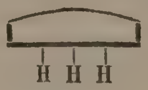
$$\underbrace{\left[Cl - \left(Az\left\{\begin{matrix}-(H^2C^2H^2OH)\\ -H^3\end{matrix}\right.\right)\right]}_{\text{Chlorhydrate d'oxyéthylénamine, dérivé du glycol.}}$$

2° *Combinaison des alcaloïdes naturels avec les acides.* — Les alcaloïdes naturels peuvent être considérés comme de l'ammoniaque AzH^3, modifiée par substitution à H^n de carbo-oxhydrylures inconnus.

$$\underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^6H^7O -\\ C^6H^7O -\\ C^6H^7O -\end{matrix}\right\} Az \left\{\begin{matrix}-H\\ \\ -Cl\end{matrix}\right.\\ \hline C^{18}H^{21}O^3 \quad Az, \quad HCl\end{matrix}}_{\text{Chlorhydrate de codéine.}} \left.\right\} \text{analogue à} \left\{\right. \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^5O -\\ C^2H^5O -\\ C^2H^5O -\end{matrix}\right\} Az \left\{\begin{matrix}-H\\ \\ -Cl\end{matrix}\right.\\ \hline C^6H^{15}O^3 \quad Az, \quad HCl\end{matrix}}_{\text{Chlorhydrate de trioxyéthylènamine.}}$$

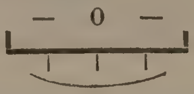
Voici maintenant d'où dérive et comment se trouve constitué le groupe (AzH^4) ammonium, fondamental des halammides.

Les cinq pôles ou points affinitaires que manifeste au maximum l'atome d'azote, semblent, à cause de la différence de leurs aptitudes, pouvoir être divisés en deux groupes, l'un de deux, l'autre de trois points affinitaires; comme l'on représente quelquefois l'atome d'azote par un trait armé de cinq dents qui sont les points affinitaires, nous admettrons que les deux points affinitaires terminaux forment l'un des groupes, et que les trois autres médians forment l'autre groupe. Dans l'ammoniaque Az H^3 les trois points médians sont actifs et les deux terminaux se saturent réciproquement et sont latents, ce que j'indique en les reliant entre eux.



Ici l'atome d'azote fonctionne comme trivalent.

Dans l'oxyde azotique AzO c'est le contraire,



les deux points terminaux sont seuls actifs et sont saturés par un atome d'oxygène bivalent, et les trois points médians se saturent entre eux et sont latents. L'atome d'azote fonctionne alors comme bivalent.

Lorsque les trois points affinitaires médians sont actifs, comme dans l'ammoniaque AzH^3, les deux points affinitaires terminaux ne peuvent être couverts que par les deux parties d'un polynome halide : acide, éther, hydrate. Par exemple :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} \overset{}{\underline{(C^2H^3O^2)}} \\ \overset{+}{H} \end{matrix}\right\} Az \equiv H^3.}_{\text{Acétate d'ammonium.}}$$

Nous voyons donc que ce qui fournit à l'ammoniaque AzH^3, corps que l'on peut regarder comme le principe des halammides, le quatrième atome d'hydrogène, d'où résulte le groupe (Az H^4) ammonium que nous voyons fonctionner comme système électro-positif dans les sels d'ammonium, c'est le radical H électro-positif de l'acide, acide dont la partie électro-négative couvre le cinquième pôle affinitaire de l'atome d'azote.

Comme AzH^3 est un groupe doué de tendances électro-positives, à cause de sa richesse en hydrogène, on conçoit que (AzH^3 + H) doive encore être plus électro-positif.

Le groupe ″(AzH^3) est comme un noyau bivalent interposé entre les deux parties de l'acide, et concourant à corroborer le système électro-positif de celui ci; comme nous avons vu le noyau conjuguant ″Ox, essentiellement électro-négatif, augmenter la tendance négative du système négatif dans les acides trinomes.

3° *Halhydrocarbides.* — Ce sont des halides dont le système positif renferme des radicaux hydrocarbonés. Nous distinguerons :

a. Les éthers salins. Le système négatif est formé des mêmes radicaux négatifs qui constituent les acides; le système positif est formé de radicaux hydrocarbonés alcooliques.

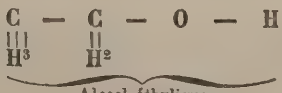
$$\underbrace{(Cl — C^2H^3)}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} \quad , \quad \underbrace{\left[(C^2H^3O)\text{-}O — (CH^3)\right]}_{\text{Acétate de méthyle.}}$$

Ils font le double échange entre eux, avec les alcools, les hydrates basiques, les oxydes et les acides.

b. Carbo-oxhydrylures. — Système négatif constitué par $(HO)^n$. La différence électrique entre les deux systèmes est peu considérable; aussi la réaction du double échange est assez restreinte, elle ne se produit nettement qu'avec les acides, corps dans lesquels le système électro-négatif est bien accentué.

Nous distinguerons suivant le site des oxhydryles (OH) sur la chaîne carbonée.

1° *Les alcools.* — L'oxhydryle siége sur un atome de carbone primaire, c'est-à-dire ne reliant qu'un seul atome de carbone, et cela par un seul pôle affinitaire de part et d'autre (agencement monoclave).

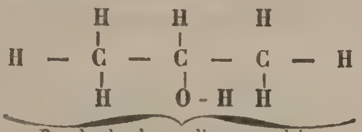


Alcool éthylique

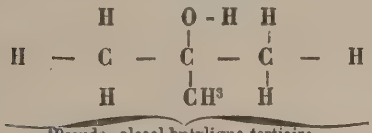
Peuvent engendrer aldéhyde et acide.

2° *Pseudo-alcools secondaires et tertiaires.* — L'oxhydryle siége sur des atomes de carbone secondaire et tertiaire. Un atome de carbone secondaire est un atome de carbone qui, dans une chaîne, relie deux atomes de carbone, chacun par un seul pôle affinitaire.

Un atome de carbone tertiaire est celui qui, dans une chaîne, donne attache à trois atomes de carbone, par un seul pôle affinitaire à chacun.



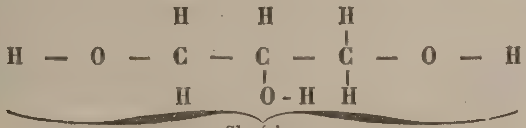
Pseudo-alcool propylique secondaiae.



Pseudo-alcool butylique tertiaire.

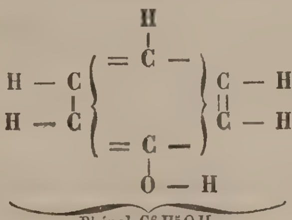
N'engendrent ni aldéhyde ni acide.

3° Il existe des polyoxhydrylures qui sont tout à la fois alcools et pseudo-alcools. Tels mannite, glycérine.



Glycérine.

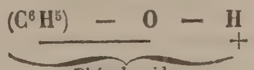
4° *Phénols.* — L'oxhydryle y remplace H sur une chaîne benzine, laquelle résulte d'un agencement mixte monoclave et biclave des atomes de carbone de la chaîne.



Phénol C^6H^5OH.

Le phénol fait le double échange avec les acides et les alcools ; avec les acides réagit comme alcool, avec les alcools réagit comme acide.

Nous sommes donc obligés d'admettre pour le phénol ce que nous avons admis déjà pour l'hydrate de zinc et les corps analogues, dont la fonction est indécise, acides avec les hydrates, hydrates avec les acides, ce que nous avons expliqué en disant que le noyau conjuguant ″O, électro-négatif, porte son influence soit sur Zn, soit sur H. De même avec le phénol nous aurons :



Phénol acide.

$$\underbrace{\overset{}{\underset{+}{(C^6H^5)}} \qquad \underline{O] - H}}_{\text{Phénol hydraté.}}$$

C'est une modification isomérique produite par les corps qui sont en réaction avec le phénol.

Le phénol fait-il le double échange avec les hydrates basiques KOH, etc. ? C'est ce qui me semble indécis. En effet, dans le *Dictionnaire* de Wurtz, à l'article Phénol, nous trouvons une liste de composés résultant de l'adjonction pure et simple du phénol à divers hydrates sans élimination d'eau.

$$(C^6H^5)\ O\ \ H + KOH = \underbrace{(C^6H^5)OH,KOH}_{\text{Phénate de potassium.}}$$

Et néamoins l'on dit généralement que le phénate de potassium C^6H^5OK résulte d'un double échange entre le phénol et l'hydrate de potassium, comme ferait un acide.

5° Divers oxhydrylures à fonctions mal définies, tels que : hydrates de térébenthine, bornéol, etc., dans lesquels la faculté du double échange est fort limitée, obscure, et non incontestable.

V. — La fonction saline étant une des mieux caractérisées qui existent en chimie ; les corps qui rentrent dans la classe des sels étant très-nombreux et beaucoup de sels étant très-importants par leurs usages ; on conçoit que le rôle que les éléments sont aptes à remplir dans les sels soit un caractère de grande valeur, et puisse servir de base à une classification des éléments, à défaut d'autre moins défectueuse. Du reste, c'est d'après une idée semblable que Berzélius avait classé les métaux (Berzél., *Chim.*, t. II, p. 237, Paris, 1830).

A ce point de vue, les éléments connus aujourd'hui peuvent se répartir entre quatre classes, dans chacune desquelles on les groupera par familles naturelles et dans celles-ci les éléments seront rangés suivant le degré de leurs anologies, lequel est indiqué par un chiffre, à la manière de M. Frémy (1).

Ce système de classification, dont je me garderai bien d'exagérer la valeur, a du moins l'avantage de rejeter la division condamnée presque unanimement des éléments en métalloïdes et métaux. Elle introduit, il est vrai, deux néologismes, *métides* et *métoïdes.* Mais comme ils expriment des idées bien nettes et différentes de celles exprimées par les mots métalloïdes et métaux, j'évite ainsi l'ambiguïté qui serait restée inhérente à ces expressions si je les avais adoptées. Métides et métoïdes correspondent à des fonctions chimiques bien déterminées. Métalloïdes et métaux se rapportent à des groupes différenciés par leurs propriétés physiques et mécaniques.

Classification des éléments au point de vue de leur aptitude saline.

I. *Éléments qui, à eux seuls, ne peuvent former le système positif des sels :* MÉTOÏDES	A. Peuvent à eux seuls fonctionner comme radicaux électro-négatifs dans les sels, sont toujours négatifs. — Métoïdes forts. — Familles 1.2
	B. A eux seuls ne fonctionnent pas comme radicaux négatifs, mais forment avec l'oxygène des radicaux fonctionnant comme négatifs dans les sels. — Métoïdes faibles. — Familles 3.4.
II. *Éléments aptes à fonctionner comme radicaux positifs dans les sels :* MÉTIDES	C. A eux seuls ne fonctionnent pas comme radicaux négatifs, mais forment avec l'oxygène des radicaux fonctionnant comme négatifs. — Métides amphides. — Familles 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14.
	D. Ne fonctionnent que comme radicaux positifs dans les sels, avec l'oxygène ne forment point de radicaux négatifs. — Métides. — Familles 15. 16. 17. 18. 19.

(1) Pelouze et Fremy, *Chimie générale*, t. II, p. 4, 3e édit.

A. — Métoïdes forts.

1re Famille.

Oxygène	1
Soufre	5
Sélénium	7
Tellure	10

2e Famille.

Chlore	1
Brome	2
Iode	5
Fluor	10

B. — Métoïdes faibles.

3e Famille.

Azote	1
Phosphore	5
Arsenic	6

4e Famille.

Carbone	1
Silicium	9
Bore	10

C. — Métides amphides.

5e Famille.

Tungstème	1
Molybdène	2
Vanadium	3

6e Famille.

Tantale	»
Ilménium	»
Niobium	»

7e Famille.

Hydrogène	»

8e Famille.

Platine	1
Iridium	2
Ruthénium	2
Rhodium	4
Or	6
Palladium	7
Osmium	10

9e Famille.

Étain	1
Titane	4
Antimoine	7
Bismuth	10
Plomb	10

10e Famille.

Uranium	»

11e Famille.

Zinc	»

12e Famille.

Fer	1
Chrome	2
Manganèse	3
Cobalt	5
Nickel	7

13e Famille.

Aluminium	1
Glucinium	3
Zirconium	7

14e Famille.

Thorium	»
Yttrium	»
Erbium	»
Terbium	»
Cérium	»
Lanthane	»
Didyme	»

D. Métides.

15e Famille.

Cadmium	»

16e Famille.

Cuivre	1
Mercure	2
Argent	4

17e Famille.

Magnésium	»

18e Famille.

Calcium	1
Boryum	1
Strantium	1

19e Famille.

Potassium	1
Sodium	1
Lithium	1

Non classés

Cesium, Rubidium	»
Thallium	»
Pélopium	»
Indium	»

Total.................. 66 éléments.

SIPHONNEMENT ET MIGRATION DES GAZ

Par F. Bellamy.

Les gaz sur le mercure peuvent être siphonnés au moyen des tubes ou sillons capillaires que présentent un grand nombre de corps, tels que : brins de gros fils à coudre, cordonnet de coton, chanvre, brin de jonc, de foin, rubans de menuisier, bandes de papier à filtre, baguettes de terre cuite, sillons interpapillaires de la peau des doigts, lanières de cuir, faisceaux de fils de fer bien décapés, fils de fer rouillé, bandes de caoutchouc strié, fils de cocon, etc. Au contraire les tiges pleines ou non striées, telles qu'une baguette de verre, un fil de fer bien décapé, de la ficelle huilée, un crin, du papier parchemin, etc., ne conduisent que peu ou point les gaz. Comme pour le siphonnement des liquides, la cause du phénomène n'est autre qu'une différence de pression. L'écoulement est d'autant plus rapide que celle-ci est plus grande ; il s'arrête quand elle devient nulle ; il se ralentit à mesure que la distance horizontale entre le vase de puisage et le vase de déversement augmente (je l'ai fait varier de $0^m.01$ à $0^m.37$) ; il est en rapport avec le nombre et le calibre des canalicules qui constituent le conducteur. Ainsi, une ficelle peu serrée conduit plus vite qu'un brin de fil à coudre ou

qu'une ficelle très-tordue. A la longue, surtout pour les ficelles serrées, les canalicules s'obstruent, et l'écoulement se ralentit. L'hydrogène passe plus vite que les autres gaz.

L'appareil qui m'a servi à ces expériences consiste en une éprouvette de 120 centimètres cubes, large de $0^{m}.04$ et un tube fermé, long de $0^{m}.40$, divisé en 10 espaces de 5 centimètres. Le conducteur était un cordon de coton pesant $0^{gr}.52$ le mètre, fixé par un bout au haut du tube, et par l'autre se rendant dans l'éprouvette : ces deux récipients sont maintenus suspendus sur la fosse de la cuve, sans en toucher les parois ; ils sont distants entre eux de $0^{m}.04$. Dans l'éprouvette je mettais le gaz à expérimenter, et, le tube étant rempli de mercure, je notais combien de temps celui-ci mettait à descendre à la première, à la deuxième, etc., division.

Si l'on place une éprouvette remplie de mercure sur la tablette de la cuve, et qu'à l'aide d'un petit flotteur en verre on y fasse monter un ruban dont le bout inférieur sera pincé entre la cuve et le bord de l'éprouvette, en ayant soin qu'il ne puisse se relever dans l'air, on voit bientôt l'air pénétrer dans l'éprouvette. C'est que l'air est aspiré et s'insinue par les rugosités entre le mercure et la paroi. Couvre-t-on le mercure d'une couche d'eau, le passage est intercepté et l'afflux de l'air cesse. Les éprouvettes à bord rodé, placées sur la tablette de la cuve, laissent souvent rentrer de l'air : il suffit d'une petite éraillure à l'intérieur. Il n'en est pas ainsi avec des cuves en porcelaine vernissée et les éprouvettes non rodées. L'air est même aspiré à travers les parois de la cuve. Dans une expérience, j'ai pu recueillir plus de 6 litres d'air ayant ainsi passé à travers la paroi de fond d'une cuve, la surface du mercure étant d'ailleurs recouverte d'une surface d'eau de plusieurs centimètres.

J'indiquerai maintenant quelques expériences dans lesquelles le phénomène est plus complexe, et consiste en un siphonnement double, s'effectuant simultanément et en sens inverse par le même conducteur. Dans une éprouvette de 120 centimètres cubes, j'ai mis 100 centimètres cubes d'hydrogène ; dans une autre éprouvette semblable, 100 centimètres cubes d'acide carbonique. Elles sont disposées sur la partie profonde de la cuve à mercure, de manière à être bien isolées des parois.

On fait coïncider le niveau du mercure dans les deux éprouvettes, pour que la pression des deux gaz soit égale ; peu importe qu'il coïncide ou non avec celui de la cuve. Un cordonnet de coton ($0^{gr}.50$ le mètre), engaîné dans un tube de verre deux fois coudé à angle droit, établit la communication entre les deux éprouvettes, dont l'écartement est de 6 centimètres ; les deux branches du conducteur s'élèvent au moins à mi-hauteur. J'ai abandonné les choses à elles-mêmes pendant quinze jours, au bout desquels il y avait dans chaque éprouvette 50 centimètres cubes d'hydrogène, plus 50 centimètres cubes d'acide carbonique. L'acide carbonique avait donc passé par moitié de son éprouvette dans l'éprouvette à hydrogène, pendant qu'une semblable migration de l'hydrogène s'effectuait en sens inverse dans l'éprouvette à acide carbonique. La migration s'est arrêtée, quand chaque éprouvette s'est trouvée contenir volumes égaux de chacun des deux gaz ; à ce moment, la pression de l'hydrogène dans chacune des deux éprouvettes est égale ; de même, la pression de l'acide carbonique : c'est là la condition d'équilibre.

J'ai varié l'expérience en introduisant, dès le début, un peu de potasse dissoute dans l'éprouvette d'hydrogène ; la gaîne de verre préserve le cordon du contact du liquide. On voit alors le mercure s'élever progressivement dans les deux éprouvettes à la fois, jusqu'à ce que l'acide carbonique, soit venu se faire absorber en totalité dans l'éprouvette à hydrogène. Alors, dans chaque éprouvette, on trouvait 50 centimètres cubes d'hydrogène, sans trace d'acide carbonique. Ainsi, dans le temps où 50 centimètres cubes d'hydrogène ont passé dans l'éprouvette à acide carbonique. 100 centimètres cubes de celui-ci ont passé dans l'éprouvette à hydrogène, ce qui prouve que le cordon était traversé par deux courants gazeux, dont l'un avait une vitesse double de l'autre. Ces expériences ont été répétées avec divers couples gazeux H et CO^2, H et SO^2, SO^2 et CO^2, H^2S et O, CO et Az, H^2S et Air, AzH^3 et Air, CO^2 et Air, H et AzH^3, etc., et avec divers conducteurs : le résultat final a toujours été le même, c'est-à-dire qu'au bout d'un temps suffisant chaque éprouvette s'est trouvée contenir volumes égaux de chaque gaz.....

Parmi les divers gaz sur lesquels j'ai opéré, c'est l'hydrogène qui migre le plus vite.

Tous ces phénomènes sont des phénomènes d'osmose gazeuse. Je les ai cependant désignés sous le nom de *migration*, pour les distinguer de l'osmose proprement dite, laquelle a pour caractère de s'effectuer à travers des septum, c'est-à-dire des conducteurs à large surface et à longueur presque nulle, tandis qu'ici le conducteur présente une surface de section étroite et une longueur relativement grande.

SIX LEÇONS SUR LA TEINTURE DES LAINES

PROFESSÉES A LA SOCIÉTÉ DES ARTS DE LONDRES

Par M. George Jarmain.

LEÇON III

On a parfaitement défini la couleur en disant qu'elle était l'impression que produit sur l'œil la lumière réfléchie sur la surface d'un corps.

La lumière solaire renferme sept couleurs que l'on a appelées *couleurs prismatiques*, parce qu'elles ont été obtenues à l'aide d'un prisme. Les surfaces des corps ont le pouvoir de réfléchir ces couleurs. Quand elles sont toutes réfléchies, le corps paraît blanc; quand aucune d'elles n'est réfléchie, le corps paraît noir; quand une partie d'entre elles est réfléchie et l'autre absorbée, les couleurs réfléchies donnent à l'œil leur impression propre, et c'est ainsi que se produit cette variété infinie dans la combinaison des couleurs qui nous sont si familières.

Comme la lumière du gaz et les lumières artificielles ne contiennent pas la totalité des couleurs prismatiques qui se trouvent dans la lumière solaire, il s'ensuit que les couleurs absentes ne sont pas réfléchies sur la surface des corps qui paraissent souvent colorés par la lumière du gaz autrement qu'ils ne le sont par la lumière solaire. Lorsqu'un corps est vu sous l'influence d'une lumière monochromatique, celle du sodium, par exemple, les effets lumineux se montrent considérablement exagérés. Comme la flamme du sodium ne renferme qu'un seul des rayons prismatiques, à savoir le jaune, c'est sous son influence qu'on voit la portion jaune de la couleur des corps, l'autre paraissant noire ou très-foncée.

Comme la couleur d'un corps dépend du pouvoir qu'a sa surface de réfléchir certains rayons prismatiques, il est évident que l'art du teinturier consiste à fixer sur le tissu une substance qui rende sa surface capable de réfléchir des rayons différents de ceux qui sont réfléchis par la fibre dans sa condition naturelle.

Les substances qui ont le pouvoir de changer la condition réfléchissante de la surface d'un corps sont appelées *matières colorantes*. Plusieurs de ces agents tinctoriaux sont tirés du règne végétal, tels que les bois de teinture; quelques-uns du règne animal, comme la cochenille; d'autres enfin, qui forment une classe nombreuse et intéressante, sont des productions artificielles. Chaque matière colorante porte en elle des caractères spéciaux qui demandent une étude spéciale, afin d'être utilisée pour le mieux par le teinturier. Ces propriétés et particularités individuelles occuperont notre attention dans les leçons suivantes :

On ne peut utiliser, en teinture, que les couleurs qui sont solubles dans l'alcool ou l'eau, et qui possèdent une attraction ou affinité pour la fibre. La couleur donnée à la fibre doit avoir une beauté durable ou solidité; elle ne doit pas être simplement une tache irrégulière. Les couleurs insolubles ne sont que des pigments qui peuvent être utilisés par le peintre ou l'imprimeur, mais qui ne peuvent rendre aucun service au teinturier.

M. Bancroft a divisé les couleurs en deux classes; il a appelé *couleurs substantives* celles qui possèdent la propriété de s'attacher à la fibre sans l'aide d'un troisième corps, et *couleurs adjectives* celles qui exigent l'intervention d'un troisième corps pour se fixer sur la fibre. Cette distinction, bien qu'elle ne soit pas trop tranchée, me paraît très-convenable, et elle a été généralement adoptée.

Cette distinction n'est pas très-tranchée, parce que les couleurs sont souvent substantives par rapport à une fibre et adjectives par rapport à une autre, et que souvent aussi une couleur substantive peut être considérablement améliorée par le secours d'un troisième corps, devenant alors virtuellement couleur adjective.

Les couleurs qui sont substantives aux tissus de laine sont les couleurs d'aniline, l'acide picrique, l'indigo, le cudbear et l'orseille. Les bois rouges et jaunes le sont en partie.

Les couleurs qui sont adjectives à la laine sont : le campêche, les bois rouges et jaunes, la flavine, le curcuma, la garance, la cochenille et la laque-dye.

DES COULEURS SOLIDES ET DES COULEURS FAUX-TEINT OU FUGITIVES

Le teinturier doit tenir compte du degré de durabilité ou solidité que l'on demande à ses couleurs ; si les articles, une fois sortis de ses mains, sont destinés à être nettoyés dans le savon ou les liquides alcalins, à être soumis au foulage, et puis, lorsqu'ils sont portés, à être exposés longtemps au soleil et aux influences atmosphériques, à l'embrun de la mer et à la transpiration, etc., il fixera sur eux ses couleurs les plus solides. Mais s'il s'agit d'articles de toilette qui ne doivent pas être lavés et qui ne seront portés que peu de temps, probablement même à la lumière artificielle, il peut se risquer à ne leur appliquer qu'une couleur peu résistante ou fugitive. Ces couleurs sont souvent brillantes et belles en raison directe de leur nature fugace.

Quelques couleurs qui résisteront parfaitement à l'action directe de la lumière du jour, telles que les couleurs d'aniline et des lichens, et quelques nuances délicates, telles que lavande, pêche, rose et vert, seront souvent altérées et détruites si elles sont exposées pendant quelques heures à l'éclat du soleil.

L'action de la lumière sur les couleurs paraît être un agent réducteur et désoxydant.

La chaleur, l'humidité et la transpiration affectent aussi sensiblement les couleurs.

On connaît depuis longtemps l'action de la rosée sur la couleur, et, avant qu'on se servît du chlore comme agent de blanchiment, on avait coutume de blanchir les toiles de lin et les calicots en les exposant pendant un temps considérable sur le gazon, pour soumettre ces articles à l'action de la rosée pendant la nuit, et à celle de la lumière solaire pendant le jour.

La solidité de la couleur dépend beaucoup du mode de teinture qu'on a fait subir aux articles ; la durée de l'ébullition, la température du bain de teinture, le genre du mordant employé, ont respectivement leur influence sur la stabilité de la couleur.

Les matières colorantes ordinaires qu'on peut rendre solides sur les tissus de laine, en employant les moyens convenables, sont les suivantes : indigo, campêche, bois rouges, garance, bois jaunes, écorce de quercitron et flavine, cochenille et laque-dye.

Les matières colorantes qui, appliquées sur la laine, sont plus ou moins fugitives, sont les couleurs d'aniline, les cudbear et orseille, l'acide picrique, le curcuma et les graines de Perse.

En règle générale, les couleurs sont plus solides sur la laine que sur le coton ou la soie ; toutefois, l'indigo est plus solide sur le coton que sur la laine.

Les couleurs minérales ne donnent pas de très-bons effets sur la laine, et le bleu de Prusse est presque la seule couleur minérale qne l'on emploie.

Les couleurs possèdent le pouvoir tinctorial à des degrés bien différents ; ainsi une partie de flavine teindra un poids donné de laine qui exigerait seize parties d'écorce pour donner la même nuance, et l'intensité de couleur de la solution ne fournit aucune indication quant à son pouvoir tinctorial, car une dissolution pâle d'acide picrique teindra beaucoup plus de matières qu'une infusion de fustel d'une coloration très-foncée.

FIXATION DE LA COULEUR

Les opinions varient beaucoup en ce qui touche le mode de fixation de la couleur sur la fibre. Certains soutiennent qu'il s'opère une véritable combinaison chimique entre la fibre et la matière colorante ; d'autres prétendent qu'il n'y a pas de combinaison chimique, mais que

la matière colorante est attachée à la fibre par une force spéciale dans laquelle n'existent pas de proportions équivalentes. D'autres auteurs disent que la force adhésive est complètement mécanique et que les matières colorantes sont absorbées dans les pores de la fibre où elles sont retenues mécaniquement. Certains, encore, soutiennent que la couleur n'est fixée qu'à la surface de la fibre par des attractions moléculaires ; d'autres, enfin, pensent que la fibre est parfaitement pénétrée par la couleur. On connaît des réactions spéciales qui semblent donner raison à chacune de ces opinions antagonistes ; mais, dans la pratique, toutes ces idées n'ont aucune influence sur les opérations du teinturier et ne sont pour le moment que des considérations théoriques plus intéressantes qu'utiles et peu propres à apporter des améliorations pratiques dans la teinturerie.

MORDANTS

On appelle *mordant* un sel ou tout autre produit, au moyen duquel on peut fixer de la matière colorante sur la fibre qui n'a par elle-même aucune affinité pour cette matière. On peut donc considérer un tissu comme étant un composé ternaire de couleur, de tissu et de mordant.

Il n'y a que très-peu de couleurs qui aient le pouvoir de se fixer solidement sur la fibre sans l'aide d'un mordant ; et l'on peut dire, en règle générale, que sans cette intervention elles ne produisent qu'une coloration ou teinte qui s'enlève en majeure partie par le savon et l'eau. Et même ces couleurs substantives, pouvant se passer d'un mordant, l'indigo, par exemple, qui fait une remarquable exception, deviennent par son emploi plus brillantes et plus solides.

Dans le cas de l'indigo, l'oxygène de l'air, qui sert à rendre l'indigo insoluble et à le fixer ainsi sur la fibre, pourrait être considéré comme son mordant, si l'on n'avait réservé ce nom aux corps qui peuvent s'appliquer en solution.

On peut classer les mordants en deux groupes :

I. — Sels métalliques.

II. — Huiles. — Albumine et caséine.

Les sels métalliques sont les seuls mordants dont on fasse usage dans le teinture des tissus de laine, et encore s'en tient-on aux sels ou autres composés d'étain, d'aluminium, de chrôme, de cuivre et de fer.

Ces composés doivent, pour former un excellent mordant, remplir certaines conditions essentielles qui sont les suivantes : le mordant doit être soluble, afin qu'il puisse pénétrer parfaitement la fibre. Si le mordant est déjà en solution, il ne doit pas troubler l'eau quand on l'ajoute au bain. Le mordant doit laisser un dépôt insoluble dans l'intérieur des pores ou à la surface du tissu qui est soumis à son action. Le dépôt insoluble doit être capable de former une combinaison avec la matière colorante ; s'il a sur elle, dans tous les cas, une action quelconque, il doit avoir celle de lui donner de l'éclat. La combinaison devra s'opérer lentement et avec régularité.

Les sels généralement employés comme mordants pour la laine, et que l'on sait remplir les conditions énumérées ci-dessus, sont : l'alun, le bichromate de potasse, la couperose ou protosulfate de fer, le vitriol bleu ou sulfate de cuivre, et les solutions d'étain.

La plupart de ces sels sont d'un caractère instable, l'acide et la base étant unis ensemble par de faibles affinités ; c'est surtout le cas pour les composés de fer et d'étain. L'alun et le sulfate d'alumine ont plus de stabilité, mais ils sont décomposés par les tissus de laine à la température de l'ébullition. Le bichromate est décomposé d'une façon particulière que je décrirai dans la suite.

La matière insoluble déposée par le mordant sur la fibre est ou l'un des sous-sels de la base métallique, ou un hydrate ou une combinaison des deux.

La nature de la combinaison qui subsiste entre la matière déposée et la fibre est enveloppée de doutes et d'incertitudes analogues à ceux que nous avons rencontrés en étudiant la fixation de la couleur. D'après l'opinion générale, il paraîtrait que les particules insolubles

du mordant sont retenues mécaniquement dans l'intérieur des pores, ou qu'elles sont en contact avec les parois des cellules de la fibre, ou qu'elles adhèrent aux parois externes des cellules par quelque force attractive. Quoi qu'il en soit touchant le mode dont les mordants sont fixés à la fibre, il n'en est pas moins vrai qu'ils conservent encore leurs propriétés de se combiner avec la matière colorante et de former avec elle des composés insolubles.

LAQUES

Comme la matière insoluble, précipitée sur la fibre, est souvent un sel basique, il arrive que l'acide du mordant exerce parfois une influence considérable sur les couleurs obtenues. Un chlorure d'étain donne avec le campêche une nuance de couleur différente de celle qui est produite avec un sulfate ou un muriate d'étain.

Le fait que les couleurs obtenues sur tissus diffèrent fréquemment sous le rapport de la nuance, de la pureté et de l'intensité, des laques produites avec le même mordant et la même couleur, semble militer en faveur de la théorie d'après laquelle l'affinité qui tient unis le mordant et le tissu est d'un caractère chimique.

Ces corps insolubles sont des combinaisons de la base des mordants avec les matières colorantes; on les obtient en ajoutant une solution du mordant à la décoction d'une matière colorante. Souvent, la laque ne se précipite que lorsqu'on ajoute une solution alcaline qui enlève l'acide du sel mordant. Il semblerait donc que l'action de la fibre sur le mordant est un peu analogue à celle qu'exerce sur elle un alcali, en occasionnant un dépôt de l'hydrate mordant.

MOYEN D'APPLIQUER LES MORDANTS SUR LA LAINE

Dans la teinture des laines, on mordance toujours les articles à la température d'ébullition.

Cette température paraît avoir pour effet d'ouvrir les pores de la laine, d'en chasser l'air et d'ouvrir ainsi un passage au mordant en solution.

On peut appliquer le mordant soit avant la teinture, soit en même temps que la matière colorante, soit après cette opération. On trouve quelquefois avantageux d'appliquer à la fois le mordant avant et pendant la teinture.

Il faut éviter avec soin d'appliquer une trop forte quantité de mordant, et cette recommandation est surtout utile quand on emploie des mordants ferreux ou bichromatés, car ils produisent respectivement, lorsqu'ils sont en excès, des teintes de rouille et de vert.

USTENSILES EMPLOYÉS DANS L'OPÉRATION DU MORDANÇAGE

Les vaisseaux qui conviennent le mieux pour mordancer des articles de laine sont des citernes en bois, avec faux fonds de plaques en fer, de 1m.80 à 2m.40 de longueur, sur 1m.20 à 1m.50 de large et 0m.90 à 1m.20 de profondeur. On chauffe l'eau au moyen d'un tuyau de vapeur, perforé, de 0m.050 de diamètre, qui passe sous les plaques formant le milieu de la citerne. Quand on doit teindre des rouges-écarlates, des orangés, et des cramoisis avec un mordant d'étain acide, il faut remplacer par des plaques en étain les plaques en fer du fond qui altéreraient gravement les couleurs, parce qu'il se formerait des sels de fer par l'action de l'acide sur les plaques de ce métal. Le fer métallique décompose aussi les sels d'étain, et celui-ci est précipité à l'état métallique.

$$\underbrace{SnCl^2}_{\text{Clorure stanneux (Bichlorure d'étain.)}} + \underbrace{Fe}_{\text{Fer.}} = \underbrace{FeCl^2}_{\text{Chlorure ferreux.}} + \underbrace{Sn}_{\text{Étain.}}$$

On emploie aussi fréquemment de grandes cuves en fer, tant pour le mordançage que pour la teinture, et l'eau y est chauffée soit par un tuyau qui se dressant du fond lance la vapeur au milieu de l'eau, soit par un feu direct brûlant sous la cuve. Dans ce cas on ne se sert de la vapeur que pour porter à l'ébullition; les opérations du mordançage ou de la teinture qui suivent se font seulement au feu direct. Plusieurs teinturiers expérimentés préfèrent ce der-

nier mode de chauffage, spécialement pour la teinture, parce qu'ils peuvent en obtenir une température de deux ou trois degrés plus élevée que celle que donne la vapeur seule; il convient surtout au traitement de la laine qui se trouve maintenue, par l'ébullition de l'eau, dans un état d'agitation plus constant qu'elle ne le serait par la chaleur produite par la vapeur, et qui se trouve aussi moins susceptible de se feutrer et de se recoqueviller.

Toutefois, on peut arriver à une ébullition et à une agitation plus uniforme du liquide, en multipliant le passage de la vapeur au moyen d'un serpentin, placé au fond de la citerne, et en déposant un tuyau perpendiculaire dont l'extrémité supérieure ouverte vient se courber sur la surface du liquide pour y projeter de la vapeur condensée. Quand la pression de vapeur n'est que de $14^{k}.15$ par centimètre carré, ce moyen est excellent et économique tant pour les bains de mordants que pour ceux de teinture.

On met en mouvement les pièces à mordancer ou à teindre en les faisant passer sur un tourniquet mû par un mécanisme et placé au-dessus de la cuve à teindre; on coud bout à bout trois ou quatre pièces et on les fait passer ainsi sans discontinuité sur le tourniquet.

Pour la laine, on ne la laisse jamais au repos et on la remue continuellement avec de longues perches, connues en Angleterre sous le nom de *stangs*. Il est très-important d'agiter sans cesse la laine et de la tenir ainsi divisée, au commencement de l'opération, afin d'empêcher que la matière reçoive inégalement le mordant ou la teinture.

Le mordançage demande ordinairement de une à deux heures ; on met ensuite la laine à sec en faisant couler le liquide de la citerne, et on y jette dessus deux ou trois fois de l'eau pour la débarrasser du mordant en excès; puis on la met sur un chariot ou wagon couvert, et on la laisse toute la nuit et même plus longtemps si on le juge convenable. Cette précaution de laisser ainsi reposer quelque temps la laine donne toujours une couleur meilleure que celle qu'on obtient en faisant passer la matière directement dans le bain de teinture après son mordançage.

Les pièces une fois mordancées sont retirées du bain, lavées sur la machine à laver, et laissées toute la nuit avant d'être soumises à la teinture.

ALUN

L'alun a été la première substance qu'on ait employée comme mordant. C'est un double sulfate d'alumine et d'ammoniaque ou de potasse. On le fabriquait autrefois avec certains schistes pyriteux qu'on trouvait sur la côte orientale du Yorkshire, mais on l'obtient aujourd'hui en traitant les schistes alumineux calcinés ou l'argile avec l'acide sulfurique et en saturant ensuite l'excès d'acide par l'addition d'ammoniaque ou de potasse, suivant que l'alun demandé doit être ammoniacal ou potassique. L'élément actif qui agit dans l'alun comm emordant c'est l'alumine, dont l'alun potassique contient 10 pour 100 et l'alun ammoniacal un peu plus. Ce dernier est aujourd'hui plus fréquent sur le marché que le premier. Il est facile de reconnaître l'alun ammoniacal, il suffit de prendre une petite quantité de cet alun pulvérisé, de le mélanger avec de la chaux vive ou de la soude caustique et de mouiller le tout avec de l'eau. L'odeur d'ammoniaque se dégagera immédiatement si l'alun est ammoniacal. L'impureté la plus nuisible que contienne l'alun consiste en un sel de fer, qu'on peut aisément découvrir par les épreuves bien connues qui décèlent le fer, c'est-à-dire par l'emploi des prussiates de potasse ou d'une solution de tannin.

L'alun dépose sur la fibre, avec laquelle on le fait bouillir, de l'hydrate aluminique $Al^2(Ho)^6$ ou sous-sulfate d'alumine, en proportions relatives avec l'alun et la laine. Lorsque l'hydrate seul est laissé sur la fibre, l'acide sulfurique paraît s'être combiné avec l'ammoniaque formée par quelque principe gélatineux de la laine qui est dissous pendant l'ébullition. M. Havrez, ancien directeur des écoles techniques de Verviers, a fait, avant sa mort, de longues recherches sur les diverses réactions que fournit l'alun durant l'opération du mordançage. Les conclusions générales auxquelles il arriva furent, qu'un bain faible d'alun, c'est-à-dire un bain contenant une quantité inférieure à $^1/_{15}$ de la laine, devient alcalin et affecte la couleur à la manière des alcalis. Une quantité d'alun supérieure au $^1/_{15}$ de la laine agit comme un acide faible sur les couleurs donnant des violets avec le campêche et les bois rouge. De fortes pro-

portions d'alun agissent sur les couleurs appliquées au drap comme le fait l'alun lui-même, et produit des effets acides; tandis que de petites proportions se comportent comme les hydrates et donnent lieu à des effets alcalins.

L'addition d'un acide donne un résultat semblable à celui d'un excès de sel, il a l'avantage d'extraire le fer de la fibre et par conséquent de la purifier.

On emploie quelquefois l'alun seul comme mordant, mais le plus souvent on l'associe à d'autres mordants. Seul, il produit de brillantes couleurs.

Pendant la préparation de ces leçons, l'idée m'est venue qu'il serait utile de connaître l'action que chaque mordant, quand on le fixe sur la laine, peut avoir sur les couleurs communément employées dans la teinturerie. Je suis d'avis que la connaissance de ces effets est beaucoup plus instructive pour les jeunes teinturiers que l'examen des précipités que donnent les mordants avec les décoctions de teinture. En conséquence, j'ai mordancé des échantillons de laine avec les mordants suivants : muriate d'étain, alun, sulfate de cuivre, bichromate de potasse et couperose, et je les ai teints avec les matières colorantes suivantes : fustet, flavine, écorce américaine, curcuma, sumac, garance, barwood, saunderswood, camwood et cudbear. Je les ai disposés suivant cet arrangement tabulaire, de façon qu'on pût lire facilement l'action de chacun des mordants ci-dessus sur les teintures que je viens d'énumérer. — On a pris 50 parties de couleur pour 100 de laine avec les teintures suivantes : — Fustet, écorce, sumac, garance, barwood, saunderswood et campêche; 4 pour 100 avec le fustet, 12 pour 100 avec le cudbear. On a employé les proportions suivantes de mordants : 2 pour 100 de bichromate pour le campêche, 1 pour 100 pour les autres couleurs; 8 pour 100 de couperose avec addition de 2 pour 100 de tartre; 12 pour 100 d'alun plus 2 pour 100 de tartre ; 8 pour 100 de vitriol bleu, 8 pour 100 de muriate d'étain à 60° Twedal (27° Baumé). J'ai pris 650 grammes de laine blanche, bien nettoyée et bien préparée, ce qui m'a paru une quantité convenable pour faire mes expériences. Les opérations du mordançage et de la teinture ont été pratiquées dans une marmite en fer émaillée, d'une capacité d'environ une pinte, et chauffée sur un fourneau à gaz. On a fait bouilir la laine avec le mordant pendant une heure, on l'a retirée du bain et laissée au repos toute la nuit; la teinture, qui a demandé aussi une heure, a été faite le jour suivant (le professeur montre les échantillons qu'il a obtenus pour bien faire saisir les effets des mordants sur les teintures, et engage fortement les jeunes praticiens à préparer un semblable tableau pour leur usage particulier, afin de se familiariser avec l'emploi des divers mordants et des diverses teintures).

COUPEROSE

La couperose est un autre mordant qui a été longtemps employé; c'est un protosulfate cristallisé de fer, connu aussi sous le nom de sulfate ferreux. On la fabrique principalement avec des pyrites tendres que l'on rencontre parmi les houilles et dans les schistes houillers. Les pyrites, quand on les expose à l'air et à l'humidité, s'oxydent facilement et forment un sulfate de fer et de l'acide sulfurique libre ; on fait bouillir avec des débris de fer le liquide qui provient de leur lessivage et puis on le fait cristalliser.

L'impureté la plus sérieuse qui s'introduit parfois dans la couperose pendant sa fabrication, c'est l'alumine. Pour la découvrir, il suffit de dissoudre de la couperose dans l'eau, de la pleinement peroxyder avec de l'acide nitrique, de précipiter ensuite avec un excès de soude caustique pure et de filtrer; si l'alumine est présente, elle se précipitera du filtré par l'addition d'une solution de chlorure d'ammoniaque.

L'emploi de la couperose a été grandement abandonné pour celui du bichromate de potasse comme mordant pour les couleurs du campêche, et particulièrement pour les noirs sur étoffes. Cependant, on fait encore avec la couperose les meilleures teintures en noir sur laines.

L'explication du dépôt de l'hydrate ferreux sur la laine est semblable à celle que nous avons donnée pour l'alun, avec cette différence que l'hydrate ferreux, déposé très-rapidement, s'oxyde en partie et passe à l'état d'hydrate ferrique par l'action oxydante de l'air. Toutefois, un teinturier m'a dit avoir trouvé du fer, à l'état ferreux, dans la laine, même plusieurs mois après son mordançage. Ce fait semblerait prouver qu'il se produit là une véritable combi-

naison chimique entre l'hydrate mordant et la laine. Le pouvoir réducteur que posséde indubitablement la laine peut aussi aider à restreindre l'action oxydante de l'air.

On se sert presque invariablement de tartre avec la couperose, afin de maintenir la solution claire et de prévenir la dissociation trop rapide de la couperose. Le tartre, dans ce cas et dans tout ceux où il est employé avec un mordant dans un but semblable, doit être ajouté au bain en premier, car il est plus facile d'empêcher une précipitation que de redissoudre le précipité, une fois formé. On emploie fréquemment la couperose dans le simple but d'éteindre l'éclat de la teinture, car son effet sur les couleurs est de produire des teintes sombres. On l'emploie soit seule, soit en compagnie de l'alun et du sulfate de cuivre, mais jamais avec le bichromate de potasse qu'elle réduit et dont elle paralyse les propriétés spéciales qui en font un mordant si précieux.

SULFATE DE CUIVRE

Ce produit, appelé aussi *pierre bleue*, *vitriol bleu* et *vitriol romain*, n'est pas d'un usage très-répandu comme mordant; on ne l'emploie jamais seul. Associé à l'alun, il sert à obtenir des bleus campêche, et, avec la couperose, à produire des noirs bleus.

BICHROMATE DE POTASSE

Ce magnifique sel se trouve dans le commerce à l'état de pureté chimique presque absolue. Ce mordant est, je crois, plus employé que tout autre dans la teinture des articles de laine. Sa décomposition, lorsqu'il est dans le bain en contact avec la laine, est différente de celle de tout autre mordant, car sa constitution n'est pas la même. Le métal qui est déposé en hydrate sur la laine forme dans ce sel l'acide, et non la base qui est la potasse. On peut représenter le bichromate de potasse comme étant un chromate jaune neutre de potasse, en combinaison avec de l'acide chromique sec ; ainsi :

$$\underbrace{K^2Cr^2O^7}_{\text{Bichromate de potasse.}} = \underbrace{K^2CrO^4,}_{\text{Chromate de potasse.}} \quad \underbrace{CrO^3}_{\text{Acide chromique.}}$$

Pour obtenir le plein effet du bichromate comme mordant, on l'emploie ordinairement avec l'acide sulfurique; le tout ou la majeure partie de l'acide chromique se trouve ainsi mis en liberté.

$$\underbrace{K^2Cr^2O^7}_{\text{Bichromate de potasse.}} + \underbrace{H^2SO^4}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{K^2SO^4}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{2H^2CrO^4}_{\text{Acide chromique.}}$$

L'acide chromique est un oxydant très-puissant, il agit énergiquement sur la laine, et doit être, par conséquent, employé avec précaution, comme nous le verrons plus tard. La laine fournit l'agent réducteur, probablement sous forme d'hydrogène qui agit sur l'acide ; ainsi

$$\underbrace{2H^2CrO^4}_{\text{Acide chromique.}} + \underbrace{3H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Cr^2(HO)^6}_{\text{Hydrate chromique.}}$$

L'hydrate chromique, ainsi produit, est déposé sur la laine comme hydrate mordant, et l'on trouve aussi ordinairement sur la fibre une partie du chromate neutre de potasse.

L'expérience m'a démontré qu'il n'est pas bon d'employer une proportion de bichromate supérieure à 3 pour 100 du poids de la laine, car, avec 4 pour 100 les couleurs deviennent inégales, et avec 12 pour 100 la laine ne peut plus être teinte au campêche et l'on voit se produire les curieux effets du sur-chromage. Ces effets sont dus à l'action oxydante destructrice de l'acide chromique sur la laine. Lorsqu'on emploie une plus forte quantité de bichromate avec l'acide sulfurique, la laine est dissoute et l'on obtient une solution d'alun de chrome; ainsi :

$$\underbrace{K^{22}CrO^7}_{\text{Bichromate de potasse.}} + \underbrace{4H^2SO^4}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{3H^2}_{\text{Hydrogène.}} + \underbrace{18H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{Cr^2(SO^4)^3}_{\text{Chrome.}} \quad \underbrace{K^2SO^4}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{24H^2O}_{\text{Alun.}}$$

SOLUTIONS D'ÉTAIN

On les appelle en général esprits d'étain, et l'on en emploie un grand nombre; chaque teinturier ou fabricant a sa méthode particulière de les préparer, et croit fermement que la sienne est la meilleure. Je ne crois pas qu'il soit utile ou intéressant de décrire les divers moyens qui servent à préparer ces solutions, parce que les trois quarts au moins de ces procédés me paraissent inutiles et qu'en outre la plupart d'entre eux sont des secrets de commerce.

Les variétés utiles et seulement essentielles sont les suivantes :

Les muriates simples et doubles. On les prépare en dissolvant de l'étain granulé dans l'acide hydrochlorique du commerce marquant de 33 à 36° Twedal (15 à 16° Baumé), et en étendant avec de l'eau jusqu'à ce que la solution descende à 60° Twedal (27° Baumé) pour le muriate simple ; pour fabriquer le muriate double on monte jusqu'à 80 ou 100° Twedal ou plus (36° Baumé).

On fait le nitrate d'étain en dissolvant dans de l'acide nitrique marquant environ 33° Twedal (15° Baumé), et exempt d'acide nitreux. On doit ajouter l'étain successivement en petites quantités, afin d'empêcher la précipitation de l'étain en binoxyde insoluble ou acide métastannique.

Les esprits écarlates se font en ajoutant de l'acide oxalique ou tartrique, ou les deux, au muriate simple.

Les esprits qui donnent de la fleur se font en ajoutant de l'acide sulfurique au muriate préparé comme ci-dessus.

La solution d'étain a principalement pour but de donner de l'éclat ou de la fleur aux autres couleurs et (excepté dans la teinture en écarlate et en cramoisi) on ne l'emploie jamais seule.

Dans les leçons suivantes, j'aurai souvent occasion de parler de l'usage de ces esprits.

LEÇON IV

CAMPÊCHE

Il n'est peut-être pas, à l'exception de la garance, de produit tinctorial qui ait une application plus étendue que le campêche, et son utilité dans la teinture des laines où la garance a un emploi plus limité reste jusqu'à présent incomparable. L'usage de mordants convenables et une connaissance plus approfondie des propriétés dont jouit la matière colorante du campêche ont permis au teinturier d'obtenir avec cette substance des couleurs si solides et si permanentes que la réprobation que lui avait d'abord méritée la nature fugace des couleurs primitivement fournies par son emploi est complétement oubliée depuis longtemps.

L'histoire naturelle du campêche et d'autres bois ou produits que j'aurai à signaler et leurs propriétés relatives aux principes colorants ont été déjà si bien décrits, dans cette chaire même, par mes prédécesseurs, et spécialement par le regretté Docteur Crace-Calvert (1) qu'il ne me paraît pas nécessaire d'entrer dans des détails qui se trouvent exposés ailleurs avec une compétence supérieure. Je me propose donc de m'appesantir plus particulièrement sur les propriétés spéciales des matières colorantes, dont la connaissance intéresse le teinturier praticien, et aussi sur les divers détails de la teinturerie, si essentiels à la réussite des opérations qu'exige l'art du teinturier.

Le campêche nous arrive, en blocs ou bûches, de l'Amérique Centrale et de quelques îles de l'Océan indien. Celui qui vient de Campeachy est estimé le meilleur, mais il est actuellement rare et se vend à un prix élevé. Le meilleur ensuite est celui de Honduras, dont on fait une grande consommation dans la fabrication des laines. Ceux de la Jamaïque et de Saint-Domingue sont des produits de qualité ordinaire dont on fait aussi un usage considérable.

Le campêche est fourni par le bois d'un grand arbre appartenant à la famille des Légumineuses et qui porte le nom d'*Hématoxylon campechianum*.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique* décembre 1871, janvier, mars et mai 1872.

On le prépare pour le teinturier sous les trois formes suivantes : 1° en copeaux ; 2° en poudre ou râpure ; 3° en extraits secs ou liquides, qu'on obtient en faisant évaporer la décoction du bois.

Pour développer la matière colorante, on humecte les copeaux ou la poudre avec de l'eau et on laisse la masse en tas pour la faire fermenter légèrement, en ayant soin de ne pas laisser aller la fermentation trop loin.

L'eau qui sert à mouiller le campêche doit être exempte de fer ou de matière tourbeuse, autrement elle endommagerait l'aspect et la qualité du bois.

Les copeaux de bon campêche se couvrent graduellement d'une couleur verte, un peu analogue à celle que réfléchit l'aile d'un coléoptère.

Quand on se sert de copeaux pour la teinture, et c'est la forme sous laquelle on emploie le plus ordinairement le campêche pour la laine et les étoffes épaisses, on les met dans un sac ouvert et fait d'une matière grossière qu'on tient plongé dans de l'eau bouillante, destinée à former le bain de teinture, jusqu'à ce que la matière colorante soit extraite ; puis on retire le sac et l'on met dans le bain la matière à teindre.

Pour le campêche râpé ou en poudre, on le jette dans le bain de teinture en même temps que la matière à teindre.

La matière colorante du campêche se présente sous deux conditions : 1° à l'état incolore, une substance appelée *hématoxyline* ($C^{16}H^{14}O^{6}$) ; 2° un principe coloré appelé *hématéine* ($C^{16}H^{12}O^{6}$).

On observera que la différence qui existe entre ces deux produits est semblable à celle que l'on remarque entre l'indigo blanc et l'indigo bleu, c'est-à-dire qu'ils ne diffèrent entre eux que par deux atomes d'hydrogène.

L'oxydation de l'hématoxyline incolore donne lieu, lorsqu'elle est exposée à l'air, à la formation de l'hématéine colorée. Ces faits ont été découverts par M. Chevreul.

La matière colorante n'existe dans le bois sous aucune de ces deux conditions, mais elle est le résultat de la fermentation d'un glucoside.

Le principe colorant, l'hématéine, est le produit employé par le teinturier comme agent tinctorial ; c'est l'hématéine qui donne la couleur rouge au bois de teinture préparé. Quant à la substance verte, avec reflets verts de cantharides, qu'on voit sur les copeaux, c'est de l'hématéine qui s'est dégagée du campêche humide en formant des efflorescences qui sèchent à sa surface.

COULEURS DU CAMPÊCHE

Le campêche seul, employé comme agent colorant, fournit plusieurs nuances de couleur, et il entre dans la composition d'un nombre encore plus grand de couleurs composées. Il est essentiellement une matière colorante bleue, et c'est pourquoi les Français le désignent souvent sous le nom de *bois bleu*. Les nuances de couleur qu'il donne à la laine sont grandement modifiées par les divers mordants. Les couleurs du campêche sont affectées par les acides qui les font tourner au rouge et par les alcalis qui les font passer au bleu et au pourpre. En variant la quantité de campêche, on obtient diverses nuances de bleu, depuis celle de lavande, avec 2 pour 100 de campêche, jusqu'à celle d'un bleu foncé, avec 30 pour 100, qui devient très-dense et très-pleine, si l'on augmente la proportion jusqu'à 60 ou 70 pour 100. On produit constamment dans la teinturerie la couleur la plus foncée de la série, tant sur la laine que sur le drap.

RECETTES

Bien que les recettes des teinturiers soient souvent instructives en indiquant au fabricant les directions à suivre pour obtenir une couleur donnée ou une nuance de couleur, les conditions qu'elles nécessitent pour leur application sont sujettes à tant de variations qu'il me paraît nécessaire, en principe, de vous mettre en défiance et de vous dire que l'interprétation littérale et l'exécution de l'une quelconque de ces recettes ne donnerait pas des résultats semblables dans les mains de deux teinturiers qui se trouveraient placés dans des circonstances différentes.

Cela s'explique facilement, si l'on considère que les produits peuvent différer sous le rap-

port de leur teneur pour cent de matière colorante et de leur ton de couleur, que les mordants peuvent avoir plus ou moins d'énergie, que l'eau n'est pas souvent de même qualité, que les dimensions et les genres de cuves de teinture ne sont pas semblables, que les effets de la vapeur diffèrent de ceux de la chaleur à feu direct, et que l'on n'opère pas toujours sur des poids égaux de laine ou de lainages. Dans le fait, les conditions peuvent varier tant de fois que les recettes de teinture sont souvent illusoires, à cause des différences que nous venons d'énumérer en partie. Je demande donc que les recettes, que je vais avoir occasion de vous indiquer de temps en temps, vous ne les acceptiez qu'avec circonspection, et que vous les interprétiez avec une certaine latitude, relativement aux quantités des produits tinctoriaux, etc., etc.

Les recettes sont données comme des exemples typiques des procédés actuellement en usage dans les districts lainiers, dans les teintureries opérant sur une vaste échelle, et non comme les meilleures méthodes à suivre; leur découverte dépend absolument des diverses circonstances dans lesquelles se trouve un teinturier, et elles ne sont souvent que le résultat d'une observation attentive et d'une longue pratique.

Le terme solide (bon teint) est employé dans les recettes pour qualifier une couleur qui résiste parfaitement au lavage et au foulage, sans qu'il soit nécessaire qu'elle résiste à l'action de la lumière et des influences atmosphériques. On entend par couleur permanente une couleur qui non-seulement supporte sans altération les effets destructeurs du lavage et du foulage, mais qui résiste encore, sans s'altérer, à l'usage pendant un temps raisonnable. Les expressions d'instables et fugitives sont appliquées en opposition à celles de solides et permanentes. Ces définitions, je ne les donne pas comme exprimant la signification que leur ont souvent attachée les auteurs d'ouvrages sur la teinture; elles me sont personnelles, je les crois convenables et elles représentent le sens que je leur donnerai dans mes recettes. A moins d'autre indication, toutes mes recettes s'appliquent à la teinture de 100 livres de laine ou de drap.

NOIR COMMUN A UNE SEULE OPÉRATION

Campêche	40 pour 100 (1).
Acide sulfurique	0.5 —

Faire bouillir une heure.

Couperose	3 pour 100
Vitriol bleu	1 —

Jeter ces produits à l'état solide ou en solution et faire bouillir une demi-heure de plus. Retirer les matières et laisser reposer la nuit.

Couleur peu stable, tournant au puce par l'usage, employée pour teindre des déchets colorés que l'on destine à la fabrication d'articles de qualité inférieure. On peut se servir avec avantage du sumac pour produire un noir de ce genre.

Cette couleur est peu fixe parce qu'une forte partie de la matière colorante est convertie en laque et se trouve, par conséquent, faiblement attachée à la fibre. « Les anciens teinturiers ne teignaient généralement que dans un seul bain, ce qui explique en partie les mauvais résultats qu'ils obtenaient. » (2)

NOIR COMMUN DOESKIN (3)

Mordant.

Couperose	3 1/2 pour 100
Vitriol bleu	2 —
Alun	2 —
Tartre rouge (Argol)	3 —
Campêche	3 1/2 —

(1) Les teneurs pour cent données dans cette recette et les suivantes s'appliquent à 100 livres de laine ou de lainage.

(2) Van Laer.

(3) Le produit anglais appelé Doeskin (peau de daim), est une étoffe de laine, compacte, croisée. On dit noir doeskin comme on dit noir de Sedan et d'Elbeuf.

Faire bouillir cinq minutes, refroidir avec de l'eau jusqu'à la température de 37°.77 centigrades, introduire les articles, élever à l'ébullition en trois quarts d'heure, et faire bouillir pendant une heure et demie. Oter les matières à teindre et les laisser la nuit. Quelques teinturiers les soumettent immédiatement au lavage, et d'autres les laissent sans être lavées.

Teinture.

Campêche	24 pour 100
Tartre rouge (Argol)	1 —

Faire bouillir cinq minutes, abaisser la température à 82°.22 centigrades avec de l'eau, introduire les articles, élever à l'ébullition dans une demi-heure, plonger successivement les pièces en leur imprimant un mouvement de circulation au moyen du tourniquet — mouvement d'abord rapide — faire bouillir une autre demi-heure, retirer les matières du bain, les faire refroidir sur la perche et les laver à la machine avec de la terre à foulon.

Si les pièces ont été en partie fabriquées avec des *mungos* (effiloches de chiffons de laine), qui contiennent souvent des fils de coton communément appelés bourrelets (*burls*), il est nécessaire de les soumettre à un traitement qui consiste à teindre en noir ces particules de coton. Cette opération consiste à plonger l'étoffe dans une citerne contenant une infusion de matière tannique, ordinairement de sumac ou de myrobolans, et puis de la passer dans une solution de pyrolignite ou soi-disant nitrate de fer (nitro-sulfate de fer). Les pièces sont ensuite lavées définitivement sur la machine avec de la terre à foulon. Cette couleur est solide, mais non très-permanente, car elle devient puce à l'usage.

NOIR DOESKIN POUR LAINE

Mordant.

Camwood	8 pour 100

Faire bouillir cinquante minutes. Puis ajouter :

Bichromate	3 pour 100
Alun	1 —
Tartre brut	1 —

Faire bouillir cinquante minutes, retirer et laisser reposer la nuit.

Teindre dans :

Mordant.

Campêche	45 pour 100
Fustet	8 —
Sumac	4 —

Faire bouillir une demi-heure; retirer. Couleur solide et permanente.

Cette formule contient toutes les couleurs nécessaires pour produire un noir, soit : rouge, bleu et jaune. Le camwood fournit le rouge, le campêche le bleu et le fustet le jaune. Les couleurs de campêche chromé ont une tendance à devenir vertes, à cause de la production de l'oxyde chromique; la présence du camwood ou d'autres couleurs rouges a pour effet de rendre ce changement moins apparent.

NOIR CHROME AVEC REFLET BLEU POUR LAINE

Mordant.

Bichromate de potasse	2 pour 100
Acide sulfurique, D. O. V	0.25 —

Faire bouillir une heure et demie et laisser passer la nuit.

Teinture.

Campêche	45 à 55 pour 100

Faire bouillir une heure.

Si le noir doit être très-net, comme dans les mélanges de noir et de blanc (les rayés blanc et noir par exemple), on peut fixer la couleur plus solidement en passant finalement l'article dans un bain chaud contenant 5 pour 100 de bichromate de potasse.

NOIR CHROME AVEC REFLET VIOLET POUR LAINE

Le mordançage et la teinture se font comme dans le cas précédent. On obtient le reflet violet en employant le modifiant suivant : Muriate simple d'étain, 1 à 2 pintes (0 litre 567 à 1 litre 135). Mélanger l'esprit d'étain dans 20 ou 30 gallons d'eau (90 à 136 litres), jeter sur la laine, et manipuler le tout pendant quinze minutes.

NOIR CHROME AVEC REFLET VERT POUR LAINE

Mordant.

Bichromate de potasse	2	pour 100
Acide sulfurique	0.25	—

Faire bouillir une heure et demie, et laisser passer la nuit.

Teinture.

Campêche	40	pour 100
Fustet	10	—

Faire bouillir une heure.

Couleur solide et moyennement permanente, devenant plus verte et plus pâle.

NOIRS INDIGOS

Ce sont les meilleurs noirs tant pour le drap que pour la laine ; pour les obtenir on teint d'abord les articles dans la cuve d'indigo à une nuance légère ou moyenne, et puis on teint comme pour les noirs chrome, en employant d'autant moins de campêche que le fond d'indigo est plus ou moins foncé. Couleur solide et permanente.

LAEANDE SUR LAINE

Alun	1 1/2
Tartre	0 25
Campêche	2 1/2
Extrait d'indigo	0 25

Faire bouillir cinq minutes, abaisser la température jusqu'à 82°.22 centigrades, introduire les articles et faire bouillir une heure. Les retirer et les laver. Couleur moyennement solide.

Cudbear, pâte d'orseille et orseille.

Ces matières colorantes, quoique ne provenant pas de bois, peuvent être avantageusement décrites ici, parce qu'elles sont souvent employées avec le campêche et les autres bois dans plusieurs couleurs composées. Ces trois matières colorantes sont toutes tirées des mêmes sources, c'est-à-dire de certains lichens dont les deux principales espèces sont *Rocella tinctoria* et *Rocella fuciformis*.

Les lichens ne contiennent pas de matière colorante ; on produit celle-ci en exposant ces plantes à l'action de l'ammoniaque. Les docteurs Stenhouse, Schunk, Rochleder, Hesse, De Luynes et autres, ont recherché la matière colorante contenue dans ces produits tinctoriaux, et y ont découvert plusieurs principes colorants distincts.

Le cudbear se fait en desséchant de la pâte d'orseille, et en broyant le résidu à l'état de poudre fine ; les matières colorantes du cudbear sont plus rouges que celles de l'orseille, et celles-ci même diffèrent entre elles suivant la fabrication ; car on trouve sur le marché des orseilles rouges et bleues.

On emploie beaucoup ces couleurs comme fond pour l'indigo sur laine et drap, et aussi, comme nous l'avons déjà dit, dans plusieurs couleurs mixtes ou composées, mais celles-ci sont un peu fugitives.

Les mordants n'affectent que très-peu la nuance de la couleur, et ces produits tinctoriaux

peuvent être, dans le fait, employés sans mordant. Ils sont très-affectés par un mordant d'étain, surtout à cause de l'action de l'acide libre contenu dans l'esprit d'étain, qui, comme tous les autres acides, rougit et dénature la couleur qu'il fait passer au marron. On se sert surtout de ces couleurs-lichens, comme on les appelle, pour modifier d'autres couleurs et leur donner de la fleur; mais comme elles sont fugitives, la fleur passe bien vite. Leur éclat et leur beauté les rendent, cependant, excessivement précieuses et convenables pour les étoffes destinées à la toilette des dames.

La formule suivante est donnée comme exemple de l'emploi du cudbear concurremment avec le campêche.

BLEU CAMPÊCHE POUR LAINE

Mordant.

Bichromate de potasse	1 pour 100
Alun	3 —
Tartre	1 1/2 —

Faire bouillir une heure et demie, retirer et laisser la nuit.

Teinture.

Campêche	20 pour 100
Cudbear	1 —

Faire bouillir une heure, puis jeter dans le bain 20 quarts (23 litres environ) de muriate simple d'étain, dissous dans 20 ou 30 gallons d'eau (80 à 136 litres d'eau). Manipuler quinze minutes, retirer et laver. Couleur moyennement solide.

LES BOIS ROUGES

Ces importants produits tinctoriaux sont rangés en deux classes : 1° les bois rouges dont les matières colorantes sont franchement solubles dans l'eau bouillante ; ce sont les bois du Brésil, le bois de Lima, le bois de Sainte-Marthe ou bois de pêcher, le bois de Sapan (*Cisalpicia Sapan*) et le bois de Fernambuco; 2° les bois rouges qui sont presque insolubles même dans l'eau bouillante; ce sont les camwood, barwood, saunderswood et caliatour. Les bois de la première classe sont importés, sous forme de blocs ou bûches, des Amériques centrale et méridionale, et des Indes occidentales; ils sont livrés au teinturier en laine à l'état de poudre. On dit qu'ils contiennent le même principe colorant, désigné par Chevreul, qui le découvrit le premier, sous le nom de *brésiline*. On peut obtenir ce produit cristallisé en aiguilles, qui sont presque incolores et ont un goût de doux-amer. Par l'oxydation, il se convertit en *brésiléine* par suite d'un changement analogue à celui qui s'opère lorsque l'indigo blanc devient indigo bleu, et que l'hématoxyline se transforme en hématéine. La transformation peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{22}H^{18}O^{7}}_{\text{Brésiline.}} + O = \underbrace{C^{22}H^{16}O^{7}}_{\text{Brésiléine.}} + {}^{7}H^{2}O$$

Je remarque que le bois de pêcher ou de Sainte-Marthe est le seul de cette classe qui soit employé dans la teinture de la laine, et encore dans des limites restreintes; il ne sert jamais seul, et son premier usage a pour but de donner un ton pourpre à d'autres matières colorantes.

La seconde classe embrassant les camwood, barwood, saunderswood et caliatour, est très-importante pour le teinturier en laines. Ces bois sont le produit de plusieurs espèces de Pterocarpus qui croissent dans les contrées tropicales. Ils sont importés dans nos pays sous la forme de bûches noueuses ou blocs, que l'on prépare en les rapant pour les livrer au teinturier. Le bois, en raison de la solubilité très-faible de sa matière colorante est généralement soumis à l'ébullition en même temps que l'article à teindre. Les couleurs qu'il donne à la laine sont le rouge ou le brun-rouge, avec un mordant d'étain, d'alun ou de bichromate, la couleur prenant une nuance plate lorsqu'on se sert de la couperose. Ces couleurs sont

très-permanentes et solides, aussi sont-elles beaucoup employées dans la teinture de la laine et des lainages qui ont à subir le lavage et le foulage.

La matière colorante paraît être la même dans tous ces bois; c'est un principe incolore appelé *santal* qui se transforme, par l'oxydation, en une matière colorante rouge, *santaline*, suivant une réaction analogue à celle qui a lieu dans les matières colorantes de l'indigo, du campêche et du bois de pêcher.

On n'emploie jamais, ou fort rarement, ces bois seuls comme matière tinctoriale pour la laine; ils servent surtout à donner le ton rouge voulu aux bruns, aux teintes vin clair (*clarets)*, aux violets, aux marrons, aux noirs et autres couleurs qui ont un rouge dans leur composition. Ce sont les meilleurs fonds pour l'indigo que l'on peut y appliquer dessus; ils sont, en effet, plus permanents et bien plus solides que ceux que l'on produit avec l'orseille ou le cudbear.

BRUN VIN CLAIR (CLARET) SUR LAINE

Mordant.

Bichromate de potasse	1 ½ pour 100
Acide sulfurique	0.25 —

Faire bouillir une heure, laisser reposer la nuit.

Teinture.

Camwood	34 pour 100
Barwood	10 —
Campêche	2 —
Cudbear	1 —

Faire bouillir pendant deux heures, retirer.

On peut considérablement foncer la nuance en ajoutant de la couperose vers la fin de l'opération.

GARANCE

Cette matière colorante est beaucoup plus employée par le teinturier en coton et l'imprimeur sur calicot que par le teinturier en laines. Elle a été le sujet d'un grand nombre de recherches, et l'on ne connaît pas encore très-bien la composition et la nature de ses principes colorants. Elle est depuis très-longtemps employée comme matière tinctoriale. On dit que les anciens Égyptiens, les Grecs et les Romains en faisaient usage.

Quoique la garance ne soit pas un bois, il vaut mieux l'étudier maintenant en même temps que les bois rouges, car elle occupe, comme teinture pour laine, une place intermédiaire entre celle des bois rouges et celle des bois jaunes. C'est la racine d'une plante appelée *Rubia tinctorum.*

Le docteur Schunk observa que la matière colorante existe dans la plante à l'état de glucoside, c'est-à-dire en combinaison avec un sucre. Il appelle ce principe *rubian glucoside.*

Les principales matières colorantes fournies par la garance sont l'alizarine, la purpurine et la pseudopurpurine. La première est de toutes la plus importante, car c'est la seule couleur garance qu'on puisse regarder comme solide et permanente.

La production artificielle de l'alizarine avec l'anthracène, un des produits de la distillation du coaltar, est une des applications les plus importantes et les plus intéressantes de la chimie qui ait été faite dans ces dernières années.

En 1868, Græbe et Liebermann trouvèrent, qu'en distillant de l'alizarine et du zinc en poudre, on obtenait l'hydrocarbure anthracène; ils réussirent en renversant le procédé à produire de l'alizarine de l'anthracène. Cette matière colorante artificielle paraît posséder toutes les propriétés de l'alizarine de garance.

Je ne sache pas qu'on ait encore employé l'alizarine artificielle dans les districts lainiers comme teinture pour la laine.

Dans la teinture des laines, la garance, outre son emploi comme ferment dans la cuve à indigo, sert à produire les gris américains, les bruns et les olives, pour la réalisation desquels

conviennent parfaitement ses matières colorantes. Les couleurs obtenues avec la garance sur laine sont très-solides et permanentes.

BRUN SUR LAINE

Mordant.

Bichromate de potasse	0.1 pour 100
Acide sulfurique (D. O. V)	5 —

Faire bouillir une heure, retirer et laisser passer la nuit.

Teinture.

Garance	11 pour 100
Campêche	1 —
Camwood	8 —
Fustet	10 —

Faire bouillir deux heures; couleur solide et permanente.

ESSAI DES BOIS DE TEINTURE

Le meilleur mode d'essai est le suivant : teindre des bandes de draps de poids égal avec des poids égaux de la teinture à essayer, ayant un bon échantillon connu. La comparaison, pour chaque bois, avec l'échantillon type, donnera la richesse et la beauté. Le maître teinturier trouvera son profit à essayer lui-même ses teintures; ce sera pour lui un excellent moyen de savoir s'il a de la marchandise pour son argent.

(La fin prochainement.)

SUR LES COMBINAISONS DE L'ACIDE PHTALIQUE AVEC LES PHÉNOLS

Par M. Adolf. Baeyer

Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique*, par M. Aug. Guérout.

Nos recherches sur l'action de l'acide phtalique sur les phénols, commencées en 1871 (1), se sont trouvées interrompues par tant de circonstances que c'est maintenant seulement qu'il nous est possible d'en faire le sujet d'un mémoire complet. Dans l'étude de ce vaste domaine qui comprend d'innombrables composés, et parmi eux trois classes de véritables matières colorantes, nous avons été secondé de la façon la plus remarquable par plusieurs jeunes chimistes dont nous ne négligerons pas de citer les noms dans le courant du mémoire. Mais avant tout nous devons nommer ici notre honorable ami M. Heinrich Caro, de Mannheim, qui, par la découverte des propriétés colorantes de la fluorescéine tétrabromée et par l'invention de procédés permettant de préparer ce corps en grand, a mérité la reconnaissance, non-seulement de l'industrie, mais encore de la science.

CHAPITRE PREMIER. — LA FLUORESCÉINE

HISTORIQUE

La fluorescéine a été découverte et décrite par nous en 1871. La belle fluorescence de sa solution alcaline et ses propriétés comme matière colorante jaune attirèrent de suite notre attention sur ce corps ; cependant, par suite de notre changement de résidence et de notre installation à Strasbourg, nous fûmes deux ans avant de pouvoir le soumettre à une étude plus approfondie. Au printemps de 1873, nous convînmes avec M. Caro d'étudier en commun

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, IV, 457, 555, 658.

la fluorescéine sous le rapport de ses applications comme matière colorante et, dans ce but, nous lui en remîmes un échantillon. Au bout de quelques jours, M. Caro nous annonça qu'il avait trouvé, dans le dérivé bromé de la fluorescéine, une magnifique matière colorante rose et qu'il espérait pouvoir appliquer industriellement cette couleur.

Là-dessus, nous engageâmes M. Emile Fischer, alors au début de la carrière scientifique qu'il a poursuivie avec tant de succès, à étudier plus à fond la fluorescéine. M. Fischer a publié les résultats de son travail dans les *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1211, et avec plus de détails dans sa thèse de doctorat (1). C'est à lui qu'est due l'étude de la fluorescéine diacétylée et de la fluorescéine dibenzoylée, du dérivé chloré et de son produit de réduction, du dérivé sulfoconjugué et enfin de la phtaléine-orcine.

Pendant ce temps, M. Caro poursuivait avec la plus grande ardeur, le problème qu'il s'était proposé; il surmonta bientôt les difficultés que présentait la fabrication industrielle des matières premières et trouva dans la préparation du sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée un procédé pratique de purification de cette matière colorante, en même temps qu'une forme convenable pour l'industrie ; dans le courant de l'été de 1874, il avait déjà mis la *Fabrique badoise d'aniline et de soude* à même de livrer au commerce ce nouveau sel, sous le nom d'*éosine*. En raison de l'insuffisance de la loi des brevets en Allemagne, il fut résolu de tenir secrète la nature de cette nouvelle matière colorante et, pour notre part, nous ne publiâmes rien sur les dérivés bromés de la fluorescéine. C'est alors que fut faite, le 11 décembre 1874, dans la correspondance de M. Gnehm au *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, cette remarque que l'éosine avait probablement quelque rapport avec les matières colorantes que nous avions produites au moyen de l'acide phtalique ; en outre, le 25 janvier 1875 parut une note de M. A.-W. Hofmann (2), qui livrait à la publicité le secret que l'on avait gardé depuis près d'un an.

Nous nous efforçâmes alors de terminer l'étude de la fluorescéine aussi vite du moins que nous le permit un nouveau changement de résidence; et dans ce travail nous avons été aidé avec le plus grand zèle par notre préparateur le docteur C. Sochraube. C'est à lui que sont dus tous les chapitres dont nous n'avons pas nommé plus haut les auteurs.

Un point très-important pour notre travail a été la communication des remarques scientifiques faites pendant la fabrication de l'éosine. Nous devons cette communication à la libéralité de la Fabrique badoise d'aniline et de soude et à l'obligeance de M. Caro.

PRÉPARATION DE LA FLUORESCÉINE. — SES PROPRIÉTÉS (3)

. . . .

. . . .

SELS DE FLUORESCÉINE

La fluorescéine est un acide très-faible et donne des sels mal caractérisés; aucun d'eux n'a pu être obtenu à l'état cristallin.

Les alcalis caustiques et carbonatés dissolvent aisément la fluorescéine. On obtient ainsi des solutions qui, concentrées, sont rouges sans fluorescence, mais, étendues d'eau, présentent par transmission une teinte variant du rouge au jaune et par réflexion une belle couleur verte de fluorescence, analogue à celle du verre d'Urane. Cette fluorescence a été étudiée avec soin par Hagenbach (4). Le phénomène est très-beau à voir, lorsqu'on fait tomber goutte à goutte la solution alcaline de fluorescéine dans un grand vase d'eau que l'on regarde d'en haut. On peut observer le phénomène de fluorescence même avec des solutions très-étendues ;

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juillet 1875.

(2) *Moniteur scientifique*, avril 1875, p. 291.

(3) Ces deux paragraphes ne sont, à peu de chose près, que la reproduction de ceux de la thèse de M. Fischer publiée par le *Moniteur scientifique* (juillet 1875). Nous ne croyons pas nécessaire de les répéter ici et nous renvoyons le lecteur au Mémoire de M. Fischer.

(4) *Poggendorf Annalen*, vol. 146, p. 390.

le liquide, parfaitement incolore par transmission, présente, par réflexion, la teinte verdâtre de certains lacs des Alpes. La solution concentrée de fluorescéine ne laisse passer que des rayons rouges et jaunes; la solution étendue donne un spectre d'absorption présentant une large bande obscure dans le vert. Par l'addition d'un acide, la solution de fluorescéine étendue, mais pas assez pour n'avoir pas conservé sa couleur jaune-rouge, prend une teinte jaune pur, sans donner de précipité; elle ne présente plus alors qu'une faible teinte verte de fluorescence et ne donne pas de bande obscure dans son spectre d'absorption.

Une solution alcoolique d'ammoniaque précipite d'une solution éthérée de fluorescéine un sel ammoniacal, sous forme de flocons jaunes-rouges; ce précipité semble devenir cristallin et, regardé obliquement de bas en haut, il paraît présenter une teinte violette semblable à celle de l'acide rosolique précipité. Ce sel est si peu stable que l'ammoniaque s'en dégage lorsqu'on l'expose à l'air ou qu'on le traite par l'eau bouillante. En solution alcoolique, les sels alcalins de fluorescéine présentent les mêmes phénomènes optiques qu'en solution aqueuse.

L'eau de chaux et l'eau de baryte dissolvent la fluorescéine en se colorant en jaune-rouge, et les sels de magnésie ne précipitent pas ces solutions alcalines. Un fait digne de remarque est le peu d'affinité de la fluorescéine pour l'alumine. Si on traite par l'alun une solution alcaline saturée de fluorescéine, on obtient un précipité jaune-rouge, qui, par l'addition d'une plus grande quantité d'alun, devient jaune pur; ce précipité n'est autre chose que de la fluorescéine, comme on peut s'en assurer en agitant le liquide avec de l'éther. Il est probable qu'il se forme d'abord un sel d'alumine que l'excès d'alun décompose ensuite. Les sels des métaux lourds donnent, avec une solution alcaline de fluorescéine, des précipités jaunes-rougeâtres, dont les uns se comportent comme les composés d'alumine, tandis que les autres sont plus stables. Parmi ces derniers, il faut citer le sel de plomb, précipité jaune-rouge, que décompose cependant l'acide acétique. Sous le rapport de sa combinaison avec les bases, la fluorescéine se comporte donc comme un phénol.

Les phénomènes de coloration que présentent les solutions alcalines de fluorescéine permettent de déceler avec certitude la résorcine, même en présence d'autres phénols.

Pour cela, on chauffe la matière à essayer, pendant quelques minutes, dans un tube à essai avec un excès d'acide phtalique, en ayant soin de porter la température presque jusqu'au point d'ébullition de cet acide. Parmi les phénols dérivés de la benzine et de ses homologues, il n'y a que la résorcine, l'acide pyrogallique et la phloroglucine qui, dans ces circonstances, donnent naissance à des composés colorés. Par conséquent, si la masse reste incolore, c'est que la substance essayée ne contient aucun de ces trois phénols; si, au contraire, il se produit une coloration jaune-rouge, ils peuvent être présents. Si on dissout alors la masse fondue dans une lessive étendue de soude caustique, il se produit, en présence de la moindre trace de résorcine, une belle fluorescence verte, tandis que l'acide pyrogallique donne une solution bleue et la phloroglucine une solution rouge, sans la moindre trace de fluorescence. Si le liquide contient une grande quantité d'acide pyrogallique et que, par suite, ce liquide ait une teinte trop foncée pour que l'on puisse observer la fluorescence, on peut remédier à cet inconvénient par une addition de permanganate de potasse qui détruit immédiatement la galléine, mais n'attaque que très-lentement la fluorescéine.

CONSTITUTION DE LA FLUORESCÉINE

Quand on fait agir l'anhydride phtalique sur le phénol, il se produit de l'eau aux dépens de l'oxygène de l'anhydride et de l'hydrogène benzylique de deux molécules de phénol, tandis que chacun des deux groupes CO, se trouvant avoir une affinité libre, prend la place d'un des atomes d'H ainsi éliminés. Ce mouvement moléculaire est représenté par l'équation suivante :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right. > O \; + \; 2C^6H^5(OH) \; = \; C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO.C^6H^4(OH) \\ CO.C^6H^4(OH) \end{matrix} \right. \; + \; H^2O$$

La manière dont se comporte la phtaléine du phénol ne laisse aucun doute sur l'exactitude de cette manière de voir et il n'y a pas de raison pour que l'acide phtalique, dans son action sur les phénols plus complexes, agisse autrement que sur le phénol ordinaire. En se

basant sur ce principe pour établir la constitution de la phtaléine de la résorcine, on arrive à la formule

$$C^{20}H^{14}O^{6} = C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} CO.C^{6}H^{3}(OH)^{2} \\ CO.C^{6}H^{3}(OH)^{2} \end{array}\right.$$

Cette formule n'est toutefois que la formule empirique de la fluorescéine hydratée et les propriétés de cette dernière s'accordant parfaitement avec celles de la fluorescéine desséchée, il est évident qu'elle contient une molécule d'eau très-faiblement combinée, comme l'eau de cristallisation et que la fluorescéine doit avoir pour formule $C^{22}H^{12}O^{5}$.

Par suite, ce corps n'est pas la véritable phtaléine de la résorcine et appartient au groupe des phtaléines anhydres dont le composé le plus simple est la phtaléine anhydre du phénol, obtenue comme produit secondaire de la phénol-phtaléine. Il n'est pas douteux que cet anhydride n'ait pour formule

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} CO - C^{6}H^{4} \\ CO - C^{6}H^{4} \end{array}\right\rangle O$$

on doit donc représenter la constitution de la fluorescéine de la manière suivante :

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} - CO - C^{6}H^{3} \text{ —— } OH \\ \qquad\qquad\qquad > O \\ - CO - C^{6}H^{3} \text{ —— } OH \end{array}\right.$$

Il n'y a pas lieu de s'étonner de la facilité avec laquelle se fait cette élimination d'eau aux dépens de deux molécules d'un corps de la série des phénols, puisqu'on observe ce phénomène dans toutes les phtaléines et que les *para*-dérivés des phénols simples ne sont connus qu'à l'état d'anhydrides.

Les conclusions auxquelles on est ainsi conduit théoriquement sont confirmées en tout point par l'étude analytique de la fluorescéine, qui sera rapportée plus loin. Une seule chose est surprenante, c'est que les propriétés de la fluorescéine diffèrent tant de celles des phtaléines de l'hydroquinone et de l'orcine pour lesquelles le raisonnement que nous venons de faire conduit également à une formule rationnelle et analogue à celle de la fluorescéine.

Doit-on attribuer ces divergences uniquement aux différentes positions qu'occupent les groupes d'hydroxyle par rapport les uns aux autres et par rapport aux groupes CO ? C'est sans doute en reprenant l'étude de la phénol-phtaléine que l'on pourra résoudre cette question, en déterminant avec plus de précision que dans le précédent travail, le rôle que jouent les groupes CO.

Si l'on considère de plus près la formule de la fluorescéine,

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} CO - C^{6}H^{3} \text{ —— } OH \\ \qquad\qquad\qquad > O \\ CO - C^{6}H^{3} \text{ —— } OH \end{array}\right.$$

on peut y distinguer trois zones: le noyau benzylique de l'acide phtalique, les groupes CO, et les deux restes de résorcine. Le noyau benzylique existe dans la fluorescéine, pour ainsi dire, à l'état latent, il n'a en effet aucun rôle dans les réactions que nous avons étudiées. Les groupes CO ne jouent également qu'un rôle fort effacé, dans la limite, du moins, des recherches déjà faites. Cela tient, sans doute, à ce qu'ils sont combinés d'une façon très-stable. Les restes de résorcine fournissent, au contraire, un grand nombre de dérivés.

Dans le noyau benzylique de chaque reste de résorcine se trouve, outre un groupe hydroxyle, un groupe CO et l'oxygène isolé par l'élimination d'une molécule d'eau ; nous avons donc affaire, pour ainsi dire, dans chacun de ces restes, à un phénol dont deux atômes d'hydrogène ont été substitués et auquel les groupes de substitution, ne communiquent, comme le montre l'expérience, aucunes propriétés acides. La fluorescéine est donc, sous ce rapport, un double phénol. Comme chaque groupe benzylique ne contient qu'un groupe hydroxyle et que les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des radicaux stables, on s'explique aisément que le corps soit difficilement attaqué par les agents oxydants. D'autre part les atomes d'hydrogène des restes de résorcine se laissent aisément remplacer, surtout par deux radicaux négatifs; tandis que la résorcine cède principalement trois atomes d'hydrogène; il faut

dire cependant que dans les restes de résorcine un des atomes d'hydrogène est déjà remplacé par CO.

Telles sont les propriétés les plus saillantes de la fluorescéine; elles sont, on le voit, en parfait accord avec la formule que nous avons adoptée.

On en a une nouvelle preuve dans la façon dont se comporte la fluorescéine quand on la fond avec de la potasse. Il y a d'abord absorption d'eau et il se produit un corps qui est sans doute la véritable phtaléine de la résorcine et se forme par la séparation des atomicités qui retenaient primitivement l'oxygène de l'anhydride.

En chauffant davantage, on sépare d'abord la première molécule de résorcine, puis la seconde.

L'action de l'acide sulfurique concentré chaud présente aussi un grand intérêt. Il était à penser que l'on produirait ainsi, soit à l'aide de la fluorescéine, soit à l'aide d'un mélange d'acide phtalique et de résorcine, le bioxyanthraquinone 1 — 3 (Purpuroxantine), puisque le phénol, l'hydroquinone et la pyrocatéchine fournissent tous trois, dans ces circonstances, le dérivé d'anthraquinone correspondant; cette formation ne peut cependant avoir lieu. La fluorescéine se comporte, sous ce rapport, comme la galléine et se convertit en un composé de la classe des céruléines.

Il est à remarquer que les phtaléines qui donnent naissance à des dérivés anthraquinoniques sont incolores, tandis que la fluorescéine et la galléine sont colorées.

Les réactions de la fluorescéine que nous venons d'indiquer sont exposées avec plus de détails dans les paragraphes suivants :

I. — La fluorescéine contient deux groupes d'hydroxyle, présentant les propriétés de l'hydroxyle du phénol.

II. — La fluorescéine peut, sans se décomposer, absorber une molécule d'eau.

III. — On peut séparer de la fluorescéine successivement deux molécules de résorcine.

IV. — Réduction de la fluorescéine.

V. — Action de différents réactifs sur la fluorescéine.

VI. — Produits de substitution.

Ce dernier paragraphe a été traité avec beaucoup de détails en raison de l'intérêt que présentent, comme matières colorantes, quelques-uns des produits de substitution de la fluorescéine. En ce qui concerne les propriétés chimiques de ces corps, elles sont en général analogues à celle des composés qui les ont fournis; quelques dérivés seulement qui présentent des caractères un peu saillants ont pu être étudiés plus à fond.

§ I. — La fluorescéine contient deux groupes d'hydroxyle présentant les propriétés de l'hydroxyle du phénol.

FLUORESCÉINE DIACÉTYLÉE (1). — FLUORESCÉINE DIBENZOYLÉE (2). — FLUORESCÉINE MONOÉTHYLÉE

On traite de la fluorescéine par une lessive de potasse caustique insuffisante pour la dissoudre complètement, on évapore à siccité le liquide filtré et l'on obtient ainsi un sel potassique de fluorescéine. On chauffe ce sel à 120 degrés, pendant deux ou trois heures, avec 2 molécules de bromure d'éthyle et dix fois son poids d'alcool. Après refroidissement, il se dépose des cristaux jaune sale de bromure de potassium et le liquide brun filtré ne donne au contraire aucuns cristaux, même lorsqu'on le concentre très-fortement; pour séparer l'éther formé de la fluorescéine non-décomposée, on étend d'eau le liquide, on l'additionne de carbonate de soude qui dissout la florescéine et on agite le tout avec de l'éther ordinaire. Par l'évaporation de ce dernier, on obtient une masse jaune cristalline, légèrement visqueuse. On dissout cette masse dans un peu d'alcool, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on

(1 et 2) Voir l'étude de ces corps dans le Mémoire de M. Fischer déjà cité.

mélange à chaud le résidu avec de l'éther. En concentrant ce mélange, la fluorescéine monoéthylée cristallise à l'état pur, tandis que les impuretés restent dans la liqueur mère. Après lavage à l'éther, les cristaux desséchés à 100 degrés, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.0972 de matière ont donné 0gr.2608 CO^2 et 0gr0402 H^2O.

	Calculé pour $C^{20}H^{10}O^3 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right.$	Trouvé
C...............	73.33	73.14
H...............	4.44	4.60

La fluorescéine monoéthylée se présente ssus la forme d'aiguilles jaune pâle, fondant à 155 ou 156 degrés. Elle est excessivement soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, la benzine, le chloroforme et ne cristallise pas dans ces liquides ; par leur évaporation on n'obtient que des sirops. En mélangeant ces derniers avec de l'éther, on peut, par évaporation, obtenir le composé pur en aiguilles peu solubles dans l'éther. Une solution alcoolique chaude de fluorescéine mono-éthylée, additionnée d'eau, devient laiteuse par refroidissement et, au bout d'un certain temps, il s'y forme des cristaux opaques jaunes. Ce corps est insoluble à froid dans les solutions étendues de soude caustique et dans celles de carbonate de soude. Chauffé avec une lessive étendue de soude, il se dissout en régénérant la fluorescéine.

La fluorescéine monoéthylée se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré en colorant ce liquide en jaune verdâtre et lui communiquant une forte fluoréscence vert-clair. En étendant d'eau cette solution, on obtient un liquide limpide vert clair sans fluorescence, qui, lorsqu'on le neutralise, laisse déposer sous forme de flocons jaunes la fluorescéine monoéthylée. Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, elle se comporte comme la fluorescéine.

En chauffant une solution alcoolique de fluorescéine potassée avec du sulfovinate de potasse, on n'a obtenu aucun composé cristallin.

FLUORESCÉINE DIÉTHYLÉE

Il n'est pas possible d'obtenir ce corps par l'action du bromure d'éthyle sur la fluorescéine potassée, mais on y arrive en employant le sel d'argent de ce corps. Si on chauffe ce dernier avec du bromure d'éthyle et dix fois son poids d'alcool, pendant trois heures à 120 degrés, il se dépose du bromure d'argent et le liquide se colore en rouge brun. Ce liquide, fortement concentré et additionné d'eau, fournit un abondant précipité contenant encore une grande quantité de fluorescéine non décomposée. On dissout cette dernière dans le carbonate de soude et on épuise la masse par l'éther; on distille ensuite ce dernier et, après avoir additionné le résidu d'un peu d'alcool, on le met à cristalliser. Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux rayonnés, assez peu solubles dans l'alcool et qui, par une seconde cristallisation dans ce liquide, donnent des lamelles jaunes. Le rendement est si faible que l'analyse a du être faite sur 0gr.0542 de ces cristaux.

Les résultats ont été les suivants :

0gr.0542 de matière ont donné 0,1455 CO^2 et 0gr.0259 H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{10}O^3 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.$	Trouvé
C...............	74.23	75.05
H...............	5.13	5.31

La fluorescéine diéthylée est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution alcoolique jaune présente une très-vive fluorescence jaune.

Elle n'est pas attaquée, même à l'ébullition, par une solution étendue de soude caustique ; cet alcali concentré et l'acide sulfurique la décomposent de la même façon que le composé monoéthylé.

FLUORESCÉINE CHLORÉE (1). — RÉDUCTION DE LA FLUORESCÉINE CHLORÉE OU DICHLORPHTALÉINE-PHÉNOL ANHYDRE (2)

. . . .

§ II. — La fluorescéine peut, sans se décomposer, absorber une molécule d'eau.

Lorsqu'on fait bouillir, avec un grand excès de lessive de soude, une solution de fluorescéine, elle se colore d'abord en rouge-brun et laisse déposer des cristaux violet foncé. Lorsqu'on étend d'eau le liquide, il vire d'abord au rouge, puis prend une teinte sale et finalement présente les phénomènes de coloration caractéristiques d'une solution alcaline de fluorescéine; sous l'influence de la chaleur cette transformation est immédiate. Par l'addition d'un acide, le liquide devenu jaune laisse déposer la fluorescéine inaltérée.

En ajoutant de l'alcool à la solution violette, on obtient un liquide d'un violet intense présentant un spectre d'absorption très-remarquable. Ce spectre est caractérisé principalement par deux fortes bandes obscures entre le bleu et le vert et entre le vert et le rouge. Si, d'autre part, on ajoute un acide à la solution alcaline violette, il se produit un précipité jaune qui se dissout dans l'éther en lui communiquant sa couleur. Au contact de l'alcali, cette solution éthérée donne de nouveau une coloration violette. Il résulte de là que la substance produite lorsqu'on chauffe la fluorescéine avec de la soude en solution concentrée est stable, vis-à-vis des alcalis concentrés et des acides, tandis qu'au contact des alcalis étendus, elle régénère la fluorescéine. Le peu de stabilité de ce corps ne nous a pas permis d'en faire une étude plus approfondie; cependant la façon dont la fluorescéine bi-nitrée se comporte vis-à-vis des alcalis concentrés porte à croire que, dans les circonstances que nous venons de décrire, la fluorescéine absorbe de l'eau et se transforme en une substance qui peut être considérée comme la véritable phtaléine de l'orcine.

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO - C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right. \\ CO - C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right. \end{array} \right.$$

La fluorescéine elle-même est l'anhydride de cette phtaléine et la réaction opérée par la potasse consiste en ce que, par suite de l'introduction d'une molécule d'eau, les deux molécules de résorcine ne sont plus reliées entre elles par les affinités de l'atome d'oxygène.

§ III. — On peut séparer successivement de la fluorescéine deux molécules de résorcine.

Si l'on évapore le liquide rouge-brun obtenu en traitant la fluorescéine par la solution de trois fois son poids de soude caustique, la couleur, ainsi que nous venons de le dire, passe d'abord au rouge, puis au violet, et, en continuant l'action de la chaleur, cette coloration fait place à une teinte jaune. La masse fondue ainsi préparée se dissout dans l'eau en la colorant en jaune sale; additionné d'acide, le liquide devient laiteux et, au bout de quelque temps, laisse déposer des cristaux jaunâtres.

Pour purifier ce corps, on passe la solution chaude, dès que la cristallisation est commencée, on abandonne le liquide à lui-même pendant quelque temps et, si cela est nécessaire, on le passe encore une fois au travers d'un tissu de soie. De cette façon, les cristaux impurs restent sur les tissus, tandis que les liquides filtrés laissent ensuite déposer des lamelles jaunes nacrées. On redissout ces aiguilles dans la soude, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition et on ajoute de l'alcool jusqu'à ce que le liquide soit devenu parfaitement clair. Au bout d'un temps assez long, cette solution donne de gros cristaux, fortement striés, jaunes et sans éclat. Après lavage à l'eau et dessiccation à 100 degrés, ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

(1 et 2) Voir pour ces alinéas le Mémoire de M. Fischer.

I 0gr.1524 de matière ont donné 0gr.3582 CO^2 et 0gr.0522 H^2O
II 0gr.1680 — — 0gr.3970 CO^2 et 0gr.0568 H^2O

	Calculé pour $C^{14}H^{10}O^5$	Trouvé I	Trouvé II
C	65.12	64.10	64.44
H	3.87	3.80	3.38

Malgré toutes les précautions prises, nous ne sommes pas parvenu à obtenir des nombres plus concordants; cependant, d'après les résultats obtenus en fondant avec la potasse la fluorescéine tétrabromée, et aussi d'après l'action de la chaleur sur le produit en question, il n'est pas douteux que la formule adoptée ne soit exacte et que l'on n'ait affaire à une combinaison d'une molécule d'acide phtalique avec une molécule de résorcine.

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO.C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right. \\ COOH \end{array} \right.$$

Ce corps doit prendre le nom de *monorésorcine-phtaléine.*

Les cristaux primitifs contiennent encore une molécule d'eau de cristallisation; desséchés seulement dans le vide, ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.2370 de matière ont donné 0gr.5342 CO^2 et 0gr.0931 H^2O

	Calculé pour $C^{14}H^{10}O^5 + H^2O$	Trouvé
C	60.87	61.41
H	4.38	4.36

La monorésorcine-phtaléine fond vers 200 degrés; chauffée pendant longtemps, elle se décompose bien au-dessous de cette température. Elle est peu soluble dans l'eau chaude, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout aisément dans les alcalis en les colorant en jaune et le nitrate d'argent produit dans ces dernières dissolutions un précipité blanc jaunâtre qui, sous l'influence de la chaleur, se décompose en donnant de l'argent réduit. On ne peut pas obtenir de sels cristallisés de monorésorcine-phtaléine.

La monorésorcine-phtaléine est à la dirésorcine-phtaléine (fluorescéine), ce qu'est un éther acide à un éther neutre. Lorsqu'en effet on la fond avec de la résorcine, elle se combine avec une seconde molécule de ce corps pour former de la fluorescéine. Il se forme même de la fluorescéine sans addition de résorcine, lorsqu'on chauffe la monorésorcine-phtaléine au-dessus de son point de fusion; il se sublime alors de l'acide phtalique anhydre et il est très-probable que la réaction est la suivante :

$$\underbrace{2C^{14}H^{10}O^5}_{\text{Monorésorcine-phtaléine.}} = \underbrace{C^{20}H^{12}O^5}_{\text{Fluorescéine.}} = \underbrace{C^8H^4O^3}_{\text{Acide phtalique.}} + 2H^2O$$

Si l'on pousse plus loin l'action de l'alcali en fusion, on peut éliminer également la deuxième molécule de résorcine et convertir en même temps en acide benzoïque l'acide phtalique avec lequel elle était combinée. Il se dégage alors de l'acide carbonique. Pour effectuer cette réaction, on a maintenu pendant longtemps en fusion un mélange d'une partie de fluorescéine avec quatre parties de soude caustique; la masse fondue fut dissoute dans l'eau et la solution aiguisée d'acide sulfurique, puis on traita le liquide par l'éther et on évapora la solution éthérée. Pour isoler la résorcine formée, on dissolvit le résidu dans un peu d'eau, on neutralisa par la baryte, on précipita l'excès de baryte par l'acide carbonique et on traita de nouveau par l'éther. L'évaporation de l'extrait éthéré donna comme résidu une petite quantité de produits gras non-volatils et une forte proportion de résorcine dont l'identité fut établie par la détermination de son point de fusion (100 degrés) et sa transformation en fluorescéine au moyen de l'acide phtalique. La solution aqueuse, contenant tous les acides à l'état de sels de baryte, fut alors acidulée par l'acide sulfurique et traitée par l'éther. Par évaporation, cet extrait éthéré se prit en une masse cristalline de couleur sale. Dissoute dans l'eau bouillante, cette masse cristallisa en majeure partie par refroidissement, On purifia complé-

tement ces cristaux en les sublimant; ils présentaient l'odeur caractéristique et le point de fusion (120 degrés) de l'acide benzoïque. On ne put isoler autre chose des liqueurs mères.

§ IV. — Réduction de la fluorescéine.

FLUORESCINE

Quand on chauffe de la fluorescéine avec du zinc en poudre et une lessive de soude, le liquide se décolore et les acides y produisent alors un trouble laiteux. L'éther enlève aisément à ce liquide le produit de réduction de la fluorescéine, la *fluorescine*, qui, par évaporation rapide, reste sous forme d'une sorte de vernis incolore. Ce résidu se dissout sans coloration dans les alcalis, et lorsque ses solutions alcalines sont exposées à l'air la fluorescine se transforme peu à peu en fluorescéine. La fluorescine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et lorsqu'on étend d'eau, il se dépose des flocons de fluorescéine. Ces flocons peuvent être enlevés par l'éther et il reste un liquide rouge qui contient probablement un dérivé sulfurique de la fluorescine. Cette réaction demande une étude plus approfondie.

§ V. — Action de quelques réactifs sur la fluorescéine (1).

. . . .

§ VI. — Produits de substitution de la fluorescéine.

Sous le rapport de la formation de ses produits de substitution, la fluorescéine se comporte comme le phénol ou la résorcine et donne de préférence des dérivés binaires ou quaternaires. Ces dérivés participent en général des propriétés de la fluorescéine, étudiées dans les cinq paragraphes précédents. Les dérivés bromés et iodés sont surtout remarquables par leurs belles couleurs et leurs propriétés comme matières colorantes.

FLUORESCÉINE BI-NITRÉE

Si l'on ajoute peu à peu de la fluorescéine à dix fois son poids d'acide azotique fumant, refroidi à l'aide d'eau glacée, et que l'on ait soin d'agiter fréquemment le mélange, au bout d'une heure la dissolution est complète. L'eau produit dans ce liquide un précipité jaune-rouge. Desséché, ce précipité fut dissous à chaud dans 15 fois son poids d'alcool. Par refroidissement, il se déposa une masse volumineuse de fines aiguilles, mais la majeure partie de la substance resta dissoute. L'analyse de ces aiguilles donna des nombres tenant le milieu entre ceux qui correspondent à la fluorescéine bi-nitrée et ceux qui correspondent à la fluorescénie tétra-nitrée. En faisant recristalliser ce corps dans l'alcool, il se sépare une petite quantité de fluorescéine tétra-nitrée très-peu soluble, et la liqueur mère, additionnée d'eau, laisse déposer un précipité amorphe ayant une composition intermédiaire entre la fluorescéine bi-nitrée et la fluorescéine tétra-nitrée. En traitant ce précipité par l'acide acétique anhydre, on obtient quelques cristaux du dérivé acétylique de la fluorescéine bi-nitrée, tandis que la majeure partie reste sous forme de sirop. Le produit brut semble donc consister en un mélange de fluorescéine bi-nitrée et de fluorescéine tétra-nitrée, tenues en dissolution par un troisième dérivé nitré.

On obtient un meilleur rendement en fluorescéine bi-nitrée, à l'aide de la méthode suivante : On dissout à une douce chaleur 5 grammes de fluorescéine dans 100 grammes d'acide sulfurique concentré, on refroidit à 0 degré la solution brun foncé ainsi obtenue et on y ajoute environ 10 grammes d'acide azotique fumant également refroidi. Le liquide prend une teinte un peu plus claire et, lorsqu'on le verse dans l'eau, il donne un précipité jaune, en quantité égale à celle de la fluorescéine employée.

Ce corps est de la fluorescéine bi-nitrée à l'état impur, car, en le traitant par l'acide acétique anhydre, il ne fournit que 70 pour 100 de son dérivé acétylique. Nous n'avons pu jusqu'à présent l'obtenir à l'état cristallin. Il est également difficile de l'obtenir à l'état pur, par

---

(1) Voir pour ce paragraphe le Mémoire de M. Fischer.

la décomposition du dérivé acétylique, parce que, sous l'action de la potasse et même de l'ammoniaque, ce composé subit une décomposition particulière dont nous parlerons plus loin.

Une solution alcoolique de fluorescéine bi-nitrée impure est précipitée par l'eau; il se produit un précipité jaune-rouge amorphe; la potasse dissout ce précipité en prenant une teinte brune qui, sous l'influence de la chaleur, passe au rouge, puis au bleu. Sa solution dans l'ammoniaque est également brunâtre et devient jaune-rouge lorsqu'on la chauffe.

FLUORESCÉINE BI-NITRÉE DIACÉTYLÉE

Le dérivé acétylique, obtenu comme nous venons de le décrire, peut être purifié par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther acétique. Ses cristaux, desséchés à 100 degrés, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.1588 de matière ont donné 0gr.3282 CO^2 et 0gr.0419 H^2O

0gr.3768 de matière ont donné 21 centimètres cubes d'azote à 713 millimètres et 15° centigrades

	Calculé pour $C^{20}H^8(AzO^2)^2O^3 \begin{cases} O.CO\,CH^3 \\ O.CO\,CH^3 \end{cases}$	Trouvé
C	56.91	56.36
H	2.76	2.92
Az	5.53	6.10

Ce corps cristallise en aiguilles jaune pâle insolubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'esprit de bois, peu solubles dans l'éther acétique, mais très-solubles à chaud dans l'acide acétique cristallisable.

On peut encore préparer la fluorescéine bi-nitrée bi-acétylée par l'action de l'acide nitrique, à 0 degré, sur la fluorescéine acétylée dissoute dans l'acide sulfurique concentré. Si, au contraire, on dissout, en ayant soin de refroidir le mélange, de la fluorescéine acétylée dans de l'acide azotique, une addition d'eau précipite sans altération la fluorescéine acétylée, mais en chauffant on obtient de la fluorescéine tétra-nitrée.

HYDRATE DE FLUORESCÉINE BI-NITRÉE

Nous avons vu qu'une solution bouillante et très-concentrée de potasse caustique transforme la fluorescéine en son hydrate soluble en violet. La fluorescéine bi-nitrée subit la même transformation au contact d'une solution étendue de potasse caustique et sous l'influence d'une élévation de température relativement faible. Pour préparer l'hydrate de fluorescéine bi-nitrée, on se sert du dérivé acétylique ; on le chauffe à l'ébullition pendant cinq minutes avec 20 fois son poids d'une solution de soude ou de potasse à 15 pour 100. La teinte brune du liquide vire d'abord au rouge, puis au bleu foncé; si on étend d'eau, il se produit aussitôt une teinte rouge sans fluorescence.

Les acides produisent dans ce liquide un précipité jaune clair, qui, après une longue ébullition avec de l'acide chlorhydrique ou acétique concentrés, se dissout de nouveau en bleu dans les alcalis. Ce précipité est aisément dissous par l'éther, mais la solution éthérée ne cristallise point; en l'additionnant d'alcool et chassant l'éther par la chaleur, on obtient de beaux cristaux rouges très-brillants; ces cristaux, lavés à l'alcool et desséchés, d'abord à la température ordinaire, puis à 105 degrés, diminuèrent notablement de poids. Ils donnèrent à l'analyse les nombres suivants :

0gr.1344 de matière donnèrent 0gr.2668 CO^2 et 0gr.0.0350 H^2O

0gr.1427 — 10 centimètres cubes Az à 701 millimètres et 18° 5 centigrades

	Calculé pour $C^{20}H^{12}(AzO^2)^2O^6$	Trouvé
C	54.54	54.13
H	2.90	2.90
Az	6.36	7.30

Le rendement est minime ; ce corps est très-soluble dans une lessive alcaline étendue; le

liquide se colore en bleu, et devient violet lorsqu'on l'additionne d'eau; en augmentant encore la dilution, il passe de nouveau au bleu pur. Le spectre d'absorption de cette solution se distingue par l'absence totale du jaune et par une bande obscure entre le bleu et le vert. Le zinc en poudre décolore immédiatement la solution alcaline bleue.

On peut traiter ce corps à l'ébullition par la potasse ou la soude caustique, sans qu'il subisse aucune nouvelle décomposition; lorsqu'on emploie ces alcalis en solution concentrée, la teinte bleue passe au violet sale et devient ensuite verdâtre par la dilution.

Ce corps se dissout également dans l'acide sulfurique concentré en colorant le liquide en rouge-violet foncé; sous l'influence de la chaleur cette coloration passe au rouge-brun et devient jaune par la dilution. En neutralisant avec précaution ce liquide acide, on obtient une solution jaune-brun qui, additionnée d'un alcali, vire rapidement au violet et au bleu. L'acide sulfurique concentré semble donc convertir de nouveau cet hydrate en fluorescéine bi-nitrée.

Une solution alcoolique faible d'alcali agit sur la fluorescéine bi-nitrée et son dérivé alcoolique de la même façon que les alcalis dissous dans l'eau; il se dépose, par l'ébullition de cette solution alcoolique, une matière cristalline d'un bleu intense, très-soluble dans l'eau et qui est probablement le sel de potasse de l'hydrate de fluorescéine bi-nitrée.

De ce qui précède on peut conclure que les liqueurs alcalines agissent sur la fluorescéine bi-nitrée de la même façon que sur la fluorescéine elle-même. Ce dérivé a donc, selon toute vraisemblance, la composition d'un hydrate de fluorescéine. Quant à sa constitution, l'addition d'eau peut se faire soit par l'intermédiaire des deux groupes CO, soit par la suppression de l'oxygène qui réunit les deux restes de résorcine. Dans ce cas, cet hydrate serait la véritable phtaléine de la résorcine. Les colorations bleue et violette que présentent les solutions alcalines de l'hydrate de fluorescéine et de son dérivé nitré, sont en faveur de cette dernière hypothèse, parce que la plupart des phtaléines présentent ces colorations; cependant cette question ne peut être élucidée que par de nouvelles expériences.

L'action de l'ammoniaque sur la fluorescéine bi-nitrée, son hydrate et son dérivé acétylique, est fort remarquable. Chauffés avec cet alcali, ces trois corps éprouvent une décomposition; la couleur du liquide passe au jaune rouge; ce phénomène a besoin également d'être étudié plus à fond.

FLUORESCÉINE TÉTRA-NITRÉE (1)

. . . .

RÉDUCTION DE LA FLUORESCÉINE BI-NITRÉE ET TÉTRA-NITRÉE

Lorsqu'on chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique une solution alcoolique de fluorescéine bi-nitrée, sa teinte devient d'abord plus foncée, puis passe au jaune clair. Après élimination de l'étain par l'hydrogène sulfuré, et concentration du liquide chlorhydrique, on obtient de fines aiguilles gris verdâtre, qui sont vraisemblablement du chlorhydrate de diamido-fluorescéine, Ce corps cristallise sans altération dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, il donne avec le chlorure de platine un sel double facilement decomposable, et se dissout dans les alcalis en les colorant en rouge cerise. La solution alcoolique chlorhydrique de ses cristaux précipite en jaune par l'azotite de potasse. Le précipité, lavé et desséché, cristallise dans l'acétone. On obtient ainsi une petite quantité de fines aiguilles jaunes et soyeuses, qui se dissolvent dans une solution étendue de potasse caustique en la colorant en rouge-brun clair et lui communiquant une fluorescence vert foncé très-intense.

La fluorescéine tétra-nitrée est aisément réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après élimination de l'étain, on obtient un chlorhydrate d'amide, susceptible de cristalliser, mais qui se décompose très-facilement en se colorant en brun; il se dissout dans les alcalis avec une belle couleur violette.

La fluorescéine tétra-nitrée se dissout dans le sulfure d'ammonium, en colorant le liquide en rouge brun; sous l'influence de la chaleur, la couleur passe au violet et cette dernière teinte n'est pas altérée par une ébullition prolongée. Dans cette solution concentrée, les acides

(1) Voir le Mémoire de M. Fischer.

produisent un précipité brun soluble dans l'éther. Par évaporation de la solution éthérée, on obtient de longues aiguilles brunes, qui se dissolvent en violet dans les alcalis et teignent la soie en violet sale.

ACTION DU BROME SUR LA FLUORESCÉINE

Si l'on met en contact 1 molécule de brome avec 1 molécule de fluorescéine, en suspension dans l'acide acétique cristallisable ou dans l'alcool, le tout se dissout immédiatement en colorant le liquide en brun. Cette coloration est due vraisemblablement à la formation d'un produit accessoire, car, par une concentration suffisante du liquide, on obtient, au bout de quelque temps, un produit de substitution peu soluble dans l'acide acétique cristallisable. Si l'on emploie deux molécules de brome, il se forme de la fluorescéine bi-bromée; lorsqu'on en emploie 4 molécules, de la fluorescéine tétra-bromée. Il ne semble pas que, dans ces conditions, il puisse se former de fluorescéine tri-bromée; du moins l'addition de 3 molécules de brome n'a produit qu'un mélange du dérivé binaire et du dérivé quaternaire.

FLUORESCÉINE MONOBROMÉE

On met une molécule de fluorescéine sèche en suspension dans quatre fois son poids d'acide acétique cristallisable et on y ajoute, en une fois, une molécule de brome, dissoute dans ce même acide de façon à former une solution à 20 pour 100. Au bout de quelques minutes, le liquide clair coloré en brun se prend en une masse de grains jaunes amorphes; on enlève la liqueur-mère; on lave ces grains avec de l'acide acétique étendu et on les dessèche. La matière rouge amorphe ainsi obtenue se dissout dans les alcalis étendus en communiquant au liquide une couleur rougeâtre et une fluorescence d'un vert mat; elle est également très-soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acétone; peu soluble à froid, mais très-soluble à chaud dans l'acide acétique cristallisable; difficilement soluble dans l'éther et insoluble dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. L'eau la précipite de sa solution acétique, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir à l'état cristallisé. Nous n'avons pas réussi davantage à purifier ce corps à l'aide de son dérivé acétylique, car en le faisant bouillir avec l'anhydride acétique il se convertit en une masse visqueuse, et l'alcool ne peut extraire de cette masse qu'une très-faible quantité de cristaux très-fins se comportant comme un composé acétylique. Ce dernier est insoluble à froid dans les alcalis étendus et donne avec eux, par l'ébullition, une solution bleue, tout comme la matière primitive. Il est fort probable que cette matière primitive elle-même est de la fluorescéine monobromée, car si elle était formée d'un mélange de fluorescéine et de fluorescéine bibromée, on aurait pu obtenir les dérivés acétyliques à l'état cristallisé.

FLUORESCÉINE BIBROMÉE

Si l'on mélange, de la manière que nous venons d'indiquer, une molécule de fluorescéine avec deux molécules de brome, il en résulte également un liquide brun qui se solidifie au bout de quelques minutes. On lave à l'acide acétique la masse granuleuse jaunâtre ainsi obtenue, on la dessèche et on la dissout dans un peu d'alcool. On additionne d'acide acétique cristallisable la solution filtrée et on l'évapore au bain-marie. Il se dépose alors des aiguilles compactes d'un ton rouge brun avec un reflet vert foncé; on sépare ces aiguilles de la liqueur-mère, on les lave à l'alcool et on les dessèche.

A l'état cristallisé, la fluorescéine bibromée est peu soluble dans l'acide acétique cristallisable, l'alcool et l'éther acétique; elle se dissout aisément dans les alcalis étendus, en les colorant en jaune rouge, avec une légère fluorescence vert jaunâtre. Par l'ébullition, cette solution alcaline se colore d'abord en violet, puis en bleu et la fluorescence devient vert foncé. La fluorescéine bibromée fond entre 260 et 270 degrés. L'acide sulfurique concentré agit sur elle de la même façon que sur la fluorescéine tétrabromée.

FLUORESCÉINE BIBROMÉE BIACÉTYLÉE

On produit très-aisément le dérivé acétylique de la fluorescéine bibromée en faisant

bouillir ce dernier corps avec de l'anhydride acétique. Une addition d'alcool précipite des aiguilles incolores qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.3314 de matière ont donné 0gr.6100 CO^2 et 0gr.0748 H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^8Br^2O^3(OCOCH^3)^2$	Trouvé
	—	—
C.................	50.01	50.10
H.................	2.44	2.54

Chauffé à 180 degrés, ce corps se colore en rouge ; il fond entre 208 et 210 degrés.

FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE (ÉOSINE)

La bromuration de la fluorescéine peut se faire, soit dans l'alcool, soit dans l'acide acétique cristallisable. Lorsqu'on se sert du dernier de ces liquides, on opère comme nous l'avons indiqué pour les composés précédents. On suspend une molécule de fluorescéine dans 4 fois son poids d'acide acétique et on ajoute au liquide quatre molécules de brome, sous forme d'une solution à 20 pour 100 de brome dans l'acide acétique. Au bout de quelque temps, la fluorescéine tétrabromée cristallise en cristaux jaune-rougeâtre. Lorsqu'on emploie l'alcool comme dissolvant, on mélange d'abord ce liquide avec la fluorescéine et on ajoute la quantité voulue de brome, en ayant soin que le mélange ne s'échauffe pas trop. Si l'on opère alors trop lentement, il se dépose d'abord de la fluorescéine bi bromée qui, par suite, se trouve soustraite à l'action du brome.

Le meilleur moyen de purifier la fluorescéine tétrabromée est de préparer son sel de potasse. Après cristallisation, ce sel peut être dissous dans l'eau et les acides minéraux précipitent de cette solution la fluorescéine tétrabromée pure, sous forme de précipité amorphe jaune rouge. On dessèche ce précipité, on le broie et on le dissout dans six fois son poids d'alcool absolu ; on concentre ensuite le liquide par distillation, jusqu'à ce qu'il se dépose une grande quantité de cristaux ; on laisse alors refroidir, ce qui détermine un nouveau dépôt cristallin.

On peut encore agiter avec de l'éther la solution du sel potassique, après l'avoir additionnée d'acide sulfurique étendu ; l'éther s'empare de la substance récemment précipitée, et il suffit alors pour l'isoler de distiller une partie de l'éther et d'abandonner le résidu à l'évaporation spontanée.

La fluorescéine tétrabromée obtenue à l'état cristallisé, par l'un ou l'autre de ces procédés, est beaucoup moins soluble dans l'alcool que lorsqu'elle est à l'état amorphe. La solution est jaune rouge et dépourvue de fluorescence, mais la moindre trace d'alcali lui communique une fluorescence jaune verdâtre. La fluorescéine tétrabromée est également peu soluble dans l'acide acétique cristallisable, qu'elle colore de même que l'alcool ; elle est presque insoluble dans le chloroforme et la benzine ; elle n'est pour ainsi dire pas soluble dans l'eau soit à l'état cristallisé, soit à l'état amorphe.

Les cristaux obtenus dans l'alcool consistent en une combinaison de ce liquide avec la fluorescéine tétrabromée. Pour obtenir des cristaux exempts d'alcool, on prend une solution alcoolique bouillante de fluorescéine tétrabromée et on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'il se produise un trouble permanent ; on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique et on porte de nouveau à l'ébullition ; le liquide se clarifie et il se produit un abondant dépôt de cristaux mats, de couleur chair et formés de fluorescéine tétrabromée complétement pure.

Ces cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.5697 de matière ont donné 0gr.7751 CO^2 et 0gr.0686 H^2O.
0gr.1395 — — 0gr.0689 Br

	Calculé pour $C^{20}H^8Br^4O^5$.	Trouvé.
	—	—
C.............	37.03	37.11
H.............	1.25	1.32
Br.............	49.38	49.39

Les cristaux obtenus dans l'alcool ont fourni les nombres suivants :

I.	0gr.5050 de matière ont donné			0gr.7149 CO^2 et 0gr.0994 H^2O.
II.	0gr.3973	—	—	0gr.5608 CO^2 et 0gr.0812 H^2O.
III.	0gr.0621	—	—	0gr.0287 Br.

	Calculé pour $C^{20}H^8Br^4O^5 + C^2O^6O$	Trouvé. I	II	III
C.	38.32	38.59	38.49	.....
H.	2.01	2.19	2.25	.....
Br.	46.09	.....	.....	46.21

L'alcool est chassé à 100 degrés ; la formule $C^{20}H^8Br^4O^5 + C^2H^6O$ exige alors une perte de 7.09 pour 100, et nous avons trouvé :

	I	II	III
Perte	6.75	6.56	6.50

SELS DE FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

La fluorescéine tétrabromée est un acide bibasique assez énergique; ses sels sont cependant décomposés par les acides minéraux et incomplétement par l'acide acétique. Cette manière d'être s'accorde bien avec la formule de constitution que nous avons assignée à la fluorescéine, car les deux hydroxyles qui présentent le caractère de ceux des phénols prennent, par l'introduction des quatre atomes de brome, un caractère nettement acide. Les sels formés par la fluorescéine tétrabromée avec les alcalis sont aisément solubles dans l'eau, ceux des terres sont peu solubles et ceux des métaux lourds presque insolubles.

Sel de potasse. — On obtient ce sel en mettant en contact avec une solution de potasse caustique un excès de fluorescéine tétrabromée; après filtration, on concentre fortement le liquide au bain-marie et on le fait cristalliser. Le sel potassique se dépose alors sous forme de cristaux prismatiques opaques, enchevêtrés et peu nets; ces cristaux présentent une surface à reflets bleus et jaunes verdâtres; ils constituent le produit connu dans le commerce sous le nom d'*éosine soluble dans l'eau.*

Ces cristaux contiennent 6 molécules d'eau de cristallisation, qui se séparent à 120 degrés. La formule $C^{20}H^6Br^4O^5K^2 + 6H^2O$ exige une perte de 12.97 pour 100 et nous avons trouvé 12.91.

Pour faire cristalliser de nouveau ce dérivé potassique, on en dissout, à une douce chaleur, 100 parties dans 50 parties d'eau; on ajoute 100 parties d'alcool, on filtre et on abandonne le mélange à lui-même. Le sel se dépose en beaux groupes de grandes lamelles, qui sont rouges par transparence et présentent, par réflexion, des teintes bleues et jaunes verdâtres. Leur poudre est rouge.

M. le professeur Groth a eu l'obligeance d'examiner ces cristaux au point de vue de leur forme et nous a communiqué à ce sujet la note suivante :

« Petits cristaux d'apparence rhomboïdrique, rouges par transparence et à surface verdatre.

« Système cristallin : prisme anorthique.

« Faces observées :

$$p = c;\ g^1 = b;\ h^1 = a,$$

« qui forment entre elles les angles suivants :

$b : c = 72\ ^1/_2$ à 73 degrés.
$a : c = 69$ degrés.
$a : b = 58$ à $59°\ ^1/_2$.

« Entre *b* et *c* est un demi-dôme supérieur droit qui forme avec *b* et *c* des angles respectifs « de 120 et 133 degrés. »

Les cristaux de cette seconde cristallisation contiennent 5 molécules d'eau ; la formule $C^{20}H^6Br^4K^2O^5 + 5H^2O$ exige une perte de 11.05 pour 100 et nous avons trouvé 11.25.

L'analyse du sel hydraté a donné les résultats suivants :

0gr.7080 de matière ont donné 0gr.7608 CO^2 et 0gr.1560 H^2O.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4K^2O^5 + 5H^2O$.	Trouvé.
C.........	29.48	29.30
H.........	1.96	2.44

La solution de ce sel dans l'alcool absolu chaud laisse déposer, par refroidissement, de petits cristaux rouges bruns réunis en groupes, qui présentent une surface jaune verdâtre et contiennent, selon toute apparence, une molécule d'alcool de cristallisation. Desséchés à 120 degrés, ils perdent en effet 6.28 pour 100, et la formule $C^{20}H^6Br^4O^5K^2 + C^2H^6O$ exige une perte de 5.97.

Le sel desséché a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.0901 de matière ont donné 0gr.0397 Br.
0gr.1194 — — 0gr.0286 SO^4K^2.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4K^2O^5$.	Trouvé.
Br...............	44.20	44.14
K...............	10.77	10.73

Si l'on fait évaporer rapidement sa solution aqueuse, le sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée reste sous forme de vernis amorphe, présentant un brillant reflet métallique vert jaunâtre.

Ce sel est soluble dans 2 parties d'eau, mais se dissout difficilement dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse concentrée est jaune-rouge foncé; en couche mince, elle est rose, mais non fluorescente. Sa solution étendue est jaune-rouge et présente une fluorescence verte très-marquée. Lorsque la dilution est très-grande, la solution présente encore, sous une certaine épaisseur, une teinte rose, et la fluorescence est encore assez nette. Le spectre d'absorption de la solution très-étendue présente dans le vert une large bande noire.

La solution alcoolique de ce sel de potasse présente les mêmes phénomènes de coloration, avec une fluorescence jaune verdâtre beaucoup plus vive.

Si on ajoute un acide minéral à une solution étendue, aqueuse ou alcoolique, de ce sel, cette solution ne présente plus le spectre caractéristique du sel de potasse, mais elle conserve ses caractères optiques lorsque l'acide ajouté est de l'acide acétique. De même dans une solution concentrée de sel potassique, cet acide ne précipite qu'incomplétement la fluorescéine tétrabromée. Une solution très-étendue, contenant, pour 150 parties d'eau, 1 partie de sel hydraté, se comporte comme il suit avec les solutions des principaux sels :

Ne donne pas de précipité :

$MgSO^4$.

Donnent un dépôt cristallin :

$CaCl^2$, donne des cristaux lorsqu'on fait bouillir rapidement.
$BaCl^2$, *id.*
$CdSO^4$ au bout de douze heures, on trouve déjà des cristaux formés.
$Ni(AzO^3)^2$, cristaux au bout de quelques semaines.
$HgCl^2$, précipité cristallin immédiat ; au bout d'un temps assez long, il se forme des cristaux nets, jaunes et rouges.

Donnent un précipité amorphe :

Précipité rouge.	Précipité rouge brun.	Précipité jaune-rouge.
$AgAzO^3$.	$CuSO^4$.	Alun.
$Pb(C^2H^3O^2)^2$.	$Cu(C^2H^3O^2)^2$.	$ZnSO^4$.
$Pb(AzO^3)^2$		$SnCl^2$.
		$Co(AzO^3)^2$
		$FeCl^2$.
		$FeCl^3$.
		$MnSO^4$.
		$Bi(AzO^3)^3$.

Sel d'ammonium. — Lorsqu'on concentre une dissolution de fluorescéine tétrabromée dans une solution alcoolique d'ammoniaque, le résidu se prend en une masse cristalline composée de fines aiguilles rouges. La composition de ces aiguilles varie par la dessiccation, de sorte qu'elles n'ont pu être analysées avec une grande précision :

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^5(AzH^4)^2$	Trouvé.
C	35.19	35.61
H	2.06	2.93
Br	46.92	41.84
Az	4.10	3.70

Sel de baryum. — On dissout 1 partie de chlorure de baryum et 2 parties du sel de potasse de fluorescine tétrabromée dans des quantités d'eau telles qu'elles forment en tout 60 parties d'eau. On mélange ces solutions et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il se produise un abondant dépôt de cristaux. Après refroidissement, on filtre la liqueur-mère, on l'évapore de nouveau et on lave à l'eau les cristaux obtenus. La solution de ce sel barytique est jaune-rouge avec une fluorescence verte. A la loupe. les cristaux présentent l'aspect de tables rhombiques, ils sont rouges par transparence, et offrent, par réflexion, un reflet vert métallique. (Dans une autre préparation, on obtint, au lieu de tables, des cristaux prismatiques groupés en étoiles.) Ce sel contient 2 molécules d'eau de cristallisation :

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^5Ba + 2\,H^2O$.	Trouvé. I	II	III
Eau	4.39	4.39	4.50	4.54

Desséché à 120 degrés, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr.1604 de matière ont donné 0gr.0654 Br.
II. 0gr.2571 — — 0gr.0769 $BaSO^4$.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^5Ba$.	Trouvé. I	II
Br	40.88	40.77	.....
Ba	17.49	.....	17.58

Ce sel est assez peu soluble dans l'eau.

Sel de calcium. — Lorsqu'on mélange une solution de chlorure de calcium avec une solution du sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée, il ne se dépose rien. En évaporant le mélange dans le vide, on obtient de petites aiguilles jaunes-rouges, avec un léger reflet vert.

Ces aiguilles ont pour composition :

$$C^{20}H^6Br^4O^5Ca + {}^1/_2\,H^2O.$$

Desséchées à 120 degrés, elles perdent en effet 1.1 pour 100 et la perte exigée par la formule ci-dessus est de 1.3.

La substance desséchée a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.1112 de matière ont donné 0gr.0518 Br.
0gr.1516 — — 0gr.0291 $CaSO^4$.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^5Ca$.	Trouvé.
Br	46.64	46.64
Ca	5.83	5.64

Ce sel est assez soluble dans l'eau.

Sel de cadmium. — Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de sulfate de cadmium et du sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée, il se produit un précipité jaune-rouge amorphe; lorsque les solutions sont suffisamment étendues, le liquide reste clair et laisse

déposer, au bout de quelques jours, des cristaux nets et brillants. Examinés à la loupe, ces cristaux se présentent sous la forme de tables hexagonales, ils sont jaunes brunâtres par transparence et ont, par réflexion, un reflet métallique verdâtre; chauffés à 100 degrés, ils deviennent d'un vert pur et perdent leur eau de cristallisation.

Sel d'argent. — Si l'on mélange une solution de nitrate d'argent avec le sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée, dissous dans 5 fois son poids d'eau, le sel d'argent se précipité sous forme de précipité amorphe rouge sombre qui, lorsqu'on le lave à l'eau, se dissout en rouge mat dans ce liquide, une fois que la solution saline est enlevée. Après dessiccation dans le vide, ce précipité forme une masse présentant un reflet vert très-vif; sa poudre est rouge-brune et il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé à 150 degrés avec de l'alcool, dans un tube scellé à la lampe, il se dissout en quantité notable et cristallise ensuite en cristaux prismatiques, microscopiques et mal déterminés; ces cristaux sont presque noirs, mais, vus par transparence, sous une mince épaisseur, ils paraissent rouges. Cette cristallisation donne lieu cependant à une décomposition partielle.

Ce précipité desséché dans le vide perd à 120 degrés 1 molécule d'eau. La perte qui, théoriquement, est de 2.04 pour 100, a été en effet, dans deux expériences, respectivement de 2.07 et 2.21.

Le sel anhydre a fourni à l'analyse les nombres suivants, correspondant à la formule :

$$C^{20}H^6Br^4O^5Ag^2 :$$

0gr.1067 de matière ont donné 0gr.0397 Br.
0gr.1840 — — 0gr.0457 Ag.

	Calculé.	Trouvé.
Br.	37.12	37.20
Ag.	25.06	24.83

Sel de plomb. — L'acétate neutre de plomb donne, avec la solution du sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée, un précipité rouge amorphe, dont la surface prend, par la dessiccation, un reflet métallique vert très-brillant. Ce précipité est un peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. C'est un sel basique; desséché à 120 degrés, il a pour formule :

$$C^{20}H^6Br^4O^5(PbOH)^2.$$

0gr.1825 de matière ont donné 0gr.0519 Br.
0gr.1644 — — 0.0878 $PbSO^4$.

	Calculé.	Trouvé.
Br.	29.25	28.43
Pb.	37.84	36.50

Lorsqu'on remplace l'acétate de plomb par du nitrate de plomb, on obtient un précipité analogue, mais qui présente presque la composition du sel neutre :

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^5Pb$.	Trouvé. I	Trouvé. II
Pb.	24.27	26.40	26.30

ÉTHERS DE LA FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

La fluorescéine tétrabromée donne des éthers neutres et des éthers acides; elle donne même deux éthers acides isomères, l'une rouge et l'autre incolore.

FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE MONOÉTHYLÉE (ÉRYTHRINE)

Lorsqu'on chauffe en vase clos à 140 ou 150 degrés, pendant cinq heures, le sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée avec 15 fois son poids d'alcool et la quantité d'éthylsulfate de potasse nécessaire à la formation d'un éther neutre, on trouve dans le tube, après refroidissement, une masse gélatineuse contenant de gros cristaux verts brillants. Par une addi-

tion d'eau, tout se dissout à l'exception des cristaux. La solution aqueuse filtrée donne avec les acides un précipité jaune-rouge que sa manière d'être avec les alcalis et son peu de solubilité dans l'acide acétique et dans le chloroforme font reconnaître comme de la fluorescéine tétrabromée. Les cristaux restés dans le tube, une fois lavés à l'eau, ont été reconnus pour le sel de potasse de l'érythrine. On a obtenu de ces cristaux 60 pour 100 du poids du sel potassique employé, et le reste de ce sel fut retrouvé non altéré.

Pour isoler l'érythrine, on dissout le sel de potasse dans de l'alcool à 50 pour 100 et on additionne le liquide d'acide acétique. Si la solution est concentrée, l'érythrine se dépose sous forme de précipité jaune-rouge amorphe; lorsqu'elle est étendue, elle reste limpide et donne, par évaporation, des groupes de grandes aiguilles rouges avec un reflet métallique vert.

L'érythrine se produit ainsi par l'action du bromure d'éthyle sur une solution alcoolique du sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée, cependant la réaction est moins nette. On chauffa 1 molécule de ce sel de potasse à 120 degrés pendant quatre heures avec 2 molécules de bromure d'éthyle et 10 fois son poids d'alcool, il se forma une grande quantité de cristaux rouges, qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se décomposèrent en cristaux compacts d'érythrine et en une autre substance pouvant être de l'éther bi éthylique impur. La partie liquide du contenu du tube renfermait une trace de l'éther monoéthylique jaune et un corps se comportant comme la fluorescéine tétrabromée, mais soluble dans le chloroforme et dans l'alcool. Ce corps cristallisait très-bien, mais il était en si faible quantité, que nous n'avons pu en faire un examen plus approfondi. L'analyse de l'érythrine préparée par les deux méthodes a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr}.2082$ du corps produit au moyen de l'éthylsulfate de potasse ont donné $0^{gr}.2959$ CO^2 et $0^{gr}.0339$ H^2O.
$0^{gr}.2275$ du même corps ont donné $0^{gr}.1074$ Br.

II. $0^{gr}.2200$ du même corps ont donné $0^{gr}.3126$ CO^2 et $0^{gr}.0392$ H^2O.

III. $0^{gr}.1837$ du corps préparé au moyen du bromure d'éthyle ont donné $0^{gr}.2615$ CO^2 et $0^{gr}.0290$ H^2O.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^3 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right.$	Trouvé. I	II	III
C	39.05	38.76	38.75	38.82
H	1.76	1.80	1.98	1.75
Br	47.33	47.25	.....	.....

Par une ébullition prolongée, l'érythrine se dissout abondamment dans l'alcool en le colorant en jaune-rouge, et le liquide reste jaune lorsqu'on le dilue (1). Cette solution laisse déposer, par refroidissement, des agrégats compacts de cristaux rouges. L'érythrine est plus soluble dans l'alcool, qui la laisse cristalliser sous la même forme; elle se dissout aisément à chaud dans l'acide acétique cristallisable ; si on la dissout dans un mélange de cet acide et d'alcool, qu'on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il se produise un trouble et que l'on chauffe, il se dépose de très-beaux cristaux rouges.

En chauffant l'érythrine à 150 degrés avec de l'acide sulfurique concentré, on régénère d'une façon très-nette la fluorescéine tétrabromée.

Le *sel de potasse de l'érythrine* est très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, il se dissout au contraire aisément à chaud dans l'alcool à 50 pour 100. La solution concentrée est rouge-jaune, lorsqu'on l'étend, elle devient jaune-rougeâtre, puis rose avec une belle fluorescence verte. Cette fluorescence est particulièrement marquée avec la solution alcoolique, et cela établit une analogie entre ce sel et le sel correspondant de fluorescéine tétrabromée ; les spectres d'absorption des deux sels concordent également dans leur ensemble. La principale distinction qui se présente dans leurs caractères optiques, consiste en ce que les solutions

(1) Lorsqu'on veut déterminer les propriétés optiques de l'érythrine et des substances analogues en solution, il faut toujours avoir soin d'additionner le liquide d'une petite quantité d'un acide minéral, attendu que la moindre trace d'alcali suffit à en modifier la teinte.

étendues du sel d'érythrine présentent des teintes violettes plus marquées; l'érythrine communique aussi à la laine et à la soie des tons plus violets que ceux obtenus avec l'éosine.

Ce sel forme des cristaux bien déterminés, ayant l'aspect de rhomboèdres, et un éclat métallique vert bien marqué; sa poudre est rose foncé et prend, lorsqu'on la frotte, un reflet métallique verdâtre.

Lorsqu'on les dessèche à 120 degrés, les cristaux préparés à l'aide de l'éthylsulfate de potasse perdent 2.83 pour 100 d'eau. La perte correspondant à 1 molécule d'eau est de 2.46 pour 100. La substance desséchée a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr.3536 de matière ont donné 0gr.4805 CO^2 et 0gr.0524 H^2O.
Il est resté dans la nacelle de platine 0gr.0639 KBr.
0gr.2014 de matière ont donné 0gr.0906 Br.

II. 0gr.2350 — — 0gr.0296 K^2SO^4.

III. 0gr.2784 — — 0gr.0359 K^2SO^4.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^3 \begin{cases} OC^2H^5 \\ OK \end{cases}$	Trouvé. I	II	III
C	36.97	37.06	....	....
H	1.54	1.64	....	....
Br	44.82	45.00	....	....
K	5.60	5.93	5.65	5.77

L'érythrine est très-peu soluble dans les solutions aqueuses des alcalis carbonatés et dans la potasse caustique étendue. Par l'ébullition avec cette dernière, elle se dissout peu à peu et il se produit le même phénomène de coloratiou que dans le cas de la fluorescéine tétrabromée.

Sel d'argent de l'érythrine. — Une solution dans l'alcool étendu du sel de potasse de l'érythrine donne, avec le nitrate d'argent, un précipité amorphe, rouge par réflexion et violet par transmission.

Sous l'influence de la chaleur, ou lorsqu'on l'abandonne à lui-même dans le liquide, ce précipité devient cristallin et présente, à l'état sec, un reflet vert métallique et, par transparence, une belle teinte bleue. Sa poudre est rouge violet.

Sel de plomb de l'érythrine. — L'acétate de plomb produit dans une solution du sel de potasse de l'érythrine un précipité amorphe qui, comme le sel d'argent, est rouge par réflexion et violet par transparence.

FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE MONOÉTHYLÉE INCOLORE

Lorsqu'on fait agir le bromure ou l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de la fluorescéine tétrabromée, il se forme, outre de l'éther biéthylique, non plus de l'érythrine, mais l'éther monoéthylique isomère. Si l'on chauffe le sel d'argent à 100 degrés, dans un tube scellé, avec un excès d'iodure d'éthyle et trente fois son poids d'alcool, au bout de trois ou quatre heures la réaction est terminée. Après refroidissement, il se produit sur les parois du tube un abondant dépôt de cristaux. Pour séparer les deux sortes d'éther, on fait bouillir les cristaux à plusieurs reprises avec de l'alcool; les premières liqueurs donnent principalement l'éther monoéthylique en fines aiguilles, les dernières donnent des cristaux rouges d'éther biéthylique.

On fait bouillir les aiguilles jaunes avec de l'alcool à 50 pour 100, contenant une quantité suffisante de potasse. Ce liquide dissout principalement l'éther monoéthylique, tandis que la majeure partie de l'éther biéthylique reste insoluble; on ajoute de l'alcool étendu à la solution jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par l'ébullition, puis on l'additionne d'acide acétique; on maintient le mélange à une douce température, et il s'y dépose alors de fines aiguilles jaunes, que l'on obtient incolores en répétant l'opération. Cet éther est très-peu soluble dans l'alcool bouillant, mais plus soluble dans l'acide acétique cristallisable. Les alcalis colorent en jaune vif sa solution d'un jaune très-pâle.

L'acétate de plomb et le nitrate d'argent donnent avec elle des précipités blancs jaunâtres. Cet éther monoéthylique se dissout en très-petite quantité dans les solutions aqueuses de carbonate de soude, en les colorant en jaune; les acides précipitent de ces dernières liqueurs des flocons amorphes. Les alcalis caustiques se comportent comme les carbonates alcalins.

L'éther monoéthylique incolore de la fluorescéine tétrabromée se dissout à froid, sans décomposition, dans l'acide sulfurique concentré. A chaud, il se produit de la fluorescéine tétrabromée. Par une longue ébullition avec une solution alcaline faible, aqueuse ou alcoolique, cet éther présente les mêmes phénomènes de coloration que la fluorescéine tétrabromée.

Desséché à 120 degrés, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0gr.3268 de matière	ont donné	0gr.4719 CO^2 et 0gr.0607 H^2O.
II.	0gr.2743 —	—	0gr.3914 CO^2 et 0gr.0579 H^2O.
III.	9gr.1045 —	—	0gr.1504 CO^2 et 0gr.0204 H^2O.
	0gr.1677 —	—	0gr.0789 Br.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^3 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right.$	Trouvé. I	II	III
C..	39.05	39.38	38.92	39.25
H..............	1.76	2.06	2.34	1.95
Br.	47.33	.....	.....	47.08

L'existence de deux éthers monoéthyliques prouve que les deux groupes d'hydroxyle n'ont pas la même position; mais on ne peut dire si l'isomérie provient d'une dissymétrie dans la situation des atomes de brome ou d'une dissymétrie dans la constitution de la fluorescéine elle-même. Dans ce dernier cas, le radical phtalique devrait être lié différemment aux 2 molécules de résorcine, et cela expliquerait la production d'un isomère de la fluorescéine, constitué par cette partie de la fluorescéine brute qui est facilement soluble dans l'alcool.

FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE BIÉTHYLÉE

L'éther biéthylique se produit directement à l'aide de la fluorescéine tétrabromée, en traitant son sel d'argent par l'iodure d'éthyle; il peut être préparé dans les mêmes circonstances à l'aide de l'éther monoéthylique rouge; nous n'avons pas eu à notre disposition assez de ce dernier pour faire cette préparation.

On reprend par le chloroforme le résidu de la préparation de l'éther monoéthylique incolore, résidu qui consiste en un mélange de bromure et d'iodure d'argent avec de l'éther biéthylique En évaporant le chloroforme, on obtient des cristaux que l'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une solution de potasse dans de l'alcool à 50 pour 100. Finalement on les fait cristalliser dans le chloroforme.

La matière a donné à l'analyse les résultats suivants :

I	0gr.2236 de matière	ont donné	0gr.3282 CO^2 et 0gr.0470 H^2O
II	0gr.2217 =	—	0gr.3278 CO^2 et 0gr.0456 H^2O
III	0gr.1691 —	—	0gr.0795 Br.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^3 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.$	Trouvé. I	II	III
C..........	40.90	40.27	40.32	.....
H..........	2.27	2.23	2.23	.....
Br.........	45.45	.....	.....	47.01

L'éther biéthylique cristallise en petits cristaux rouges très-nets, d'apparence rhomboédrique. Il se dissout difficilement dans l'alcool et dans l'éther, et leur communique une teinte jaunâtre. Il est aisément soluble dans le chloroforme et l'acide acétique cristallisable, et les solutions rouges ainsi obtenues le laisent ensuite cristalliser. Les solutions aqueuses des carbonates alcalins et des alcalis caustiques ne l'attaquent pas, même à l'ébullition. Une lessive caustique alcoolique le dissout lentement et le décompose alors comme les autres éthers. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il régénère la fluorescéine tétrabromée.

Le sel d'argent de l'érythrine, chauffé à 120 degrés avec du bromure d'éthyle et dix fois son poids d'alcool, donne, après refroidissement, un abondant dépôt de cristaux, composés en majeure partie de l'éther biéthylique que nous venons de décrire; on obtient, en outre, une faible proportion de l'éther monoéthylique incolore. Ce dernier se forme-t-il par suite d'un mouvement moléculaire ou bien existe-t-il déja dans l'érythrine employée? C'est une question qui ne peut être décidée quant à présent.

FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE MONOMÉTHYLÉE (MÉTHYLÉRYTHRINE)

Cet éther se comporte complétement comme l'éther éthylique correspondant; il est très-peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans le chloroforme, et cristallise de sa solution dans ce dernier liquide en fines aiguilles ou en petits cristaux rouges bien formés et présentant un reflet vert.

Desséché à 100 degrés, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.2172 de matière ont donné 0gr.3006 CO^2 et 0gr.0335 H^2O
0gr.2075 — — 0gr.0987 Br.

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^3 \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	Trouvé.
C.........	38.06	37.74
H.........	1.51	1.71
Br.........	48.34	48.46

FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE ACÉTYLÉE

En chauffant la fluorescéine tétrabromée à 140 degrés avec trois fois son poids d'anhydride acétique, on la convertit aisément en son dérivé acétylique qui se sépare sous forme d'aiguilles incolores et dont on peut précipiter encore une nouvelle quantité en additionnant d'alcool les liqueurs-mères. Cet éther est peu soluble dans l'alcool, l'acétone, l'esprit de bois et l'éther acétique; il se dissout plus facilement dans la benzine bouillante et dans l'alcool, et il peut cristalliser de ses dissolutions dans ces liquides. Il fond à 278 degrés, mais prend déjà une teinte rouge vers 180 degrés; il est très-difficilement décomposé par une lessive caustique aqueuse; une solution alcoolique de potasse le décompose au contraire facilement.

CHLORURE DE LA FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

Lorsqu'on chauffe de la fluorescéine tétrabromée à 100 degrés avec son poids de PCl^5, le mélange fond et il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. Au bout d'une heure, la réaction est terminée, on fait bouillir la masse avec de l'eau et avec une lessive alcaline étendue; puis on dissout le résidu, à 150 degrés, dans 70 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on filtre du liquide rouge sur de l'amiante et on le mêle avec trois fois son volume d'alcool; il se produit alors un trouble laiteux. On porte le liquide à l'ébullition et, tout en maintenant cette dernière, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la cristallisation commence.

Ce chlorure est formé d'aiguilles presque incolores qui, desséchées à 120 degrés ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.2367 de matière ont donné 0gr.3024 CO^2 et 0gr.0204 H^5O

	Calculé pour $C^{20}H^6Br^4O^3Cl^2$	Trouvé.
C........	35.04	34.84
H........	0.88	0.95

Le rendement est tel que l'exige la théorie.

Ce chlorure est presque insoluble dans les dissolvants ordinaires ; il se dissout assez bien, comme on l'a vu, dans l'acide sulfurique concentré et l'eau le précipite de cette solution en flocons amorphes. Sous l'influence de la chaleur, il fond et se prend, par refroidissement, en une masse cristalline; à une température plus élevée, il se sublime.

Il résiste très-bien à l'action des alcalis; l'acide sulfurique concentré bouillant le décompose en se colorant en rouge et si l'on étend d'eau le liquide, l'éther en extrait un corps qui le colore en jaune et se dissout en violet dans les alcalis. Ce dernier corps est vraisemblablement un dérivé d'anthraquinone.

ACTION DES ALCALIS SUR LA FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

Le sel de potasse de la fluorescéine tétrabromée est très-stable, aussi bien en solution aqueuse qu'en solution alcoolique. Dans cette dernière, on peut le chauffer sans altération jusqu'à 170 degrés. Un excès d'alcali l'altère au contraire très-facilement. Si on le chauffe avec une solution concentrée de soude caustique, le liquide, d'abord jaune-rouge, passe au violet sale, puis au bleu intense. En chauffant plus longtemps, la teinte bleue disparaît et le liquide devient successivement vert, vert sale, rouge-brun et enfin jaune clair. Ces réactions correspondent à celles que présente la fluorescéine dans les mêmes circonstances; il se sépare d'abord une molécule d'eau, puis une molécule de résorcine bromée. Seulement, avec la fluorescéine tétrabromée les réactions se font déjà à 100 degrés, tandis qu'avec la fluorescéine il faut une température beaucoup plus élevée.

HYDRATE DE FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

Pour la préparation de cet hydrate, il vaut mieux se servir d'une solution alcoolique que d'une solution aqueuse de potasse caustique: on dissout à chaud le sel de potasse de fluorescéine tétrabromée dans deux fois son poids d'eau et on ajoute au liquide dix parties de solution de potasse aussi concentrée que possible; il se produit un précipité jaune-rouge. Si l'on chauffe au bain-marie, au bout de quinze minutes le précipité est dissous et le liquide a pris une teinte d'un bleu intense, qui se maintient même lorsqu'on étend considérablement le liquide et qui est accompagnée d'une très-vive fluorescence vert foncé. Abandonnée à l'air, la solution étendue devient rougeâtre; la solution concentrée reste bleue dans les mêmes circonstances. Les acides minéraux déterminent dans le liquide moyennement étendu un précipité jaune rougeâtre pale, qui se dissout de nouveau dans les alcalis en les colorant en bleu. Il est également soluble dans l'acide acétique cristallisable et forme alors avec cet acide une solution d'où l'eau précipite un précipité cristallin jaune rougeâtre. Bien que l'instabilité de ce corps ne permette pas de l'analyser, il est très-probable, d'après sa manière d'être, que sa composition correspond à l'hydrate de fluorescéine binitrée produit dans les mêmes circonstances, et qu'il a pour formule :

$$C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5} + H^{2}O$$

Son dérivé acétylique n'a pu être amené à cristallisation.

MONORÉSORCINE-PHTALÉINE BIBROMÉE

Lorsqu'on chauffe longtemps au bain-marie le liquide bleu obtenu par l'action de la potasse sur le sel potassique de la fluorescéine tétrabromée, cette couleur passe au jaune ou au jaune-rouge, suivant que l'on opère sur une petite ou une grande quantité de liquide. La transformation est plus rapide lorsqu'on chauffe le sel de potasse à 140 degrés avec vingt fois son poids de lessive de soude à 50 pour 100. On étend le liquide de beaucoup d'eau et on le neutralise lentement avec de l'acide chlorhydrique étendu. On obtient ainsi un précipité jaune sale, qui en quelques heures se dépose complétement. Pour le purifier, on le dissout dans la soude, on filtre et on le précipite de nouveau avec l'acide chlorhydrique. On dissout ce nouveau précipité dans l'alcool bouillant et on étend d'eau le liquide jusqu'à ce qu'il se trouble. En continuant l'ébullition, le liquide s'éclaircit et laisse déposer tout à coup une grande quantité de cristaux presque incolores.

L'analyse de ce corps desséché à 100 degrés a donné les résultats suivants :

I	$0^{gr}.3904$	de matière ont	donné	$0^{gr}.5713$ CO^{2} et $0^{gr}.0690$ $H^{2}O$
II	$0^{gr}.2559$	—	—	$0^{gr}.3777$ CO^{2} et $0^{gr}.0466$ HO^{2}
	$0^{gr}.2575$	—	—	$0^{gr}.0987$ Br.

Ces nombres correspondent à la formule :

$$C^{14}H^{8}Br^{2}O^{5} = C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l}COC^{6}HBr^{2}\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.\\COOH\end{array}\right.$$

	Calculé pour	Trouvé. I	Trouvé. II
C	40.38	39.91	40.21
H	1.92	1.95	2.02
Br	38.46	.....	38.33

Le point de fusion est de 218 à 220 degrés; la substance fondue se prend, par refroidissement, en une masse cristalline; sous l'influence d'une plus forte chaleur, elle se décompose. La monorésorcine-phtaléine bibromée forme de petites tables rhombiques incolores; presque insolubles dans l'eau et se dissolvant dans l'alcool avec une couleur jaune; elles sont solubles, avec la même coloration, dans les alcalis caustiques et carbonatés. Les acides produisent dans ces dernières solutions un précipité blanc caillebotté.

La monorésorcine-phtaléine bibromée se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en jaune-rouge; si l'on chauffe alors, il se forme des produits de décomposition, solubles en violet sale dans la potasse. Chauffé avec la résorcine, ce corps donne naissance à un composé qui se comporte vis-à-vis de la soude caustique de la même manière que la fluorescéine; c'est donc vraisemblablement de la fluorescéine bibromée.

Chauffée à 120 degrés avec du phénol et de l'acide sulfurique, la monorésorcine-phtaléine bibromée produit un corps soluble en rouge dans les alcalis et qui est peut-être une phtaléine mixte. Traitée par l'amalgame de sodium et l'eau, elle donne un produit exempt de brome, que l'on n'a pu faire cristalliser; ce corps est probablement un produit de réduction de la monorésorcine-phtaléine.

RÉSORCINE BIBROMÉE

Le liquide acide d'où on a précipité la monorésorcine-phtaléine bibromée contient de la résorcine bibromée formée, d'après les équations suivantes, aux dépens de la fluorescéine tétrabromée :

$$C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5} + H^{2}O = C^{20}H^{10}Br^{4}O^{6};$$

$$\underbrace{C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l}COC^{6}HBr^{2}(OH)^{2}\\COC^{6}HBr^{2}(OH)^{2}\end{array}\right.}_{\text{Hydrate de fluorescéine tétrabromée.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l}COC^{6}HBr^{2}(OH)^{2}\\COOH\end{array}\right.}_{\text{Monorésorcine-phtaleine bibromée.}} + \underbrace{C^{6}H^{2}Br^{2}(OH)^{2}}_{\text{Résorcine bibromée.}}$$

En agitant ce liquide acide avec de l'éther, on obtient, après évaporation de ce dernier, la résorcine bibromée sous forme d'un résidu sirupeux qui, au bout de quelques jours, se prend en une masse cristalline rayonnée. Après plusieurs cristallisations dans l'eau chaude, mais non bouillante, on obtient le corps sous forme d'aiguilles incolores fondant de 92 à 93 degrés. L'analyse a donné les résultats suivants :

0gr.2760 de matière ont donné 0gr.2713 CO^2 et 0gr.0378 H^2O
0gr.1340 — — 0gr.0798 Br.

	Calculé pour $C^6H^2Br^2(OH)^2$	Trouvé.
C	26.86	26.80
H	1.49	1.52
Br	59.70	59.52

La résorcine bibromée est facilement soluble dans les alcalis, et les acides la précipitent de ces solutions sous forme d'aiguilles; sa solution aqueuse donne, avec le chlorure de fer, une coloration d'abord violette, qui disparaît rapidement et fait place à une teinte sale mal déterminée. A froid, la résorcine bibromée est peu soluble dans l'eau; à chaud, elle fond dans ce liquide et s'y dissout ensuite assez facilement. Elle est très-soluble dans l'alcool, l'é-

ther et la benzine. M. A.-W. Hofmann (1) a également obtenu la résorcine bibromée à l'aide de la fluorescéine tétrabromée. Le fait avancé par lui, que la fluorescéine tétrabromée se dédouble lorsqu'on la chauffe à 150 degrés avec de l'acide chlorhydrique, ne s'est pas confirmé, car, après avoir chauffé ces deux corps ensemble pendant douze heures de 150 à 200 degrés, nous avons retrouvé la fluorescéine tétrabromée inaltérée.

RÉDUCTION DE LA FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

Lorsqu'on chauffe ce corps avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, le liquide se décolore au bout de quelque temps; par l'addition d'un acide et un traitement subséquent par l'éther, on peut en isoler de la fluorescine, qui, dissoute dans la potasse, présente avec le permanganate de potasse les colorations qui la caractérisent. Si on abandonne la fluorescéine tétrabromée, en présence de l'eau et de l'amalgame de sodium, pendant longtemps au contact de l'air, la fluorescine formée se transforme de nouveau, par oxydation, en fluorescéine, et, par l'addition d'un acide, on précipite cette dernière et on peut la convertir en son dérivé acétylique. Les aiguilles ainsi obtenues présentent leur point de fusion normal, 200 degrés, et sont exemptes de brome.

Quand on chauffe la fluorescéine tétrabromée avec une lessive caustique de soude et du zinc en poudre, il se produit une décoloration, mais le composé formé s'oxyde immédiatement de nouveau au contact de l'air. Le précipité incolore obtenu par l'addition d'un acide se colore également très-vite en rouge.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ SUR LA FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

La fluorescéine bromée se comporte, vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré, sensiblement de la même manière que la fluorescéine pure. A froid, elle se dissout sans altération avec une couleur rouge jaunâtre et n'est pas attaquée même à 150 degrés. A la température d'ébullition de l'acide sulfurique, la couleur passe au rouge cerise sombre, et il se forme un corps très-analogue avec celui que donne la fluorescéine dans les mêmes circonstances; il se prête cependant mieux à l'étude, attendu qu'il cristallise facilement.

On chauffa la fluorescéine tétrabromée avec vingt fois son poids d'acide sulfurique, pendant cinq minutes à l'ébullition; au bout de ce temps, le précipité violet foncé produit par l'eau se dissolvait, après lavage, en bleu pur dans ce liquide. On précipita alors par l'eau toute la solution sulfurique, on lava le précipité, on le dissolvit dans une lessive alcaline très-faible et on ajouta une solution alcoolique de potasse; il se produisit un précipité bleu foncé qui, après repos, fut séparé de la liqueur-mère contenant encore de la substance non décomposée. Le sel de potasse ainsi obtenu, lavé à l'alcool, fut dissous dans l'eau et précipité par l'acide chlorhydrique. Le précipité desséché fut dissous à l'ébullition dans l'acétone et s'y déposa, par refroidissement, sous forme d'aiguilles bleu d'acier. Desséché à 100 degrés, ce corps donna à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr}.1582$ de matière ont donné $0^{gr}.2315$ CO^2 et $0^{gr}.0156$ H^2O
$0^{gr}.1803$ — — $0^{gr}.0826$ Br.

	Calculé pour $C^{40}H^{13}Br^7O^{10}$	Trouvé.
C.......	39.65	39.93
H.......	1.07	1.09
Br......	46.17	45.83

Le rendement en produit brut est très-considérable, mais ce dernier ne fournit qu'une très-petite quantité de cristaux. Le corps obtenu se charbonne lorsqu'on le chauffe; il se dissout difficilement en violet dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme, la benzine, l'esprit de bois, l'alcool amylique et l'acétone; ce dernier liquide est son meilleur dissolvant. La solution étendue donne un spectre d'absorption caractérisé par une large bande sombre

(1) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, vol. VIII, p. 64.

dans le vert. Le produit se dissout dans les alcalis étendus avec une coloration bleu verdâtre, et, lorsque la dilution est très-grande, ce liquide présente au spectroscope une bande dans le rouge. Lorsqu'on le traite par l'ammoniaque et la poudre de zinc, il y a réduction et le liquide devient rouge, mais reprend de suite sa couleur bleue au contact de l'air. Après addition d'un acide, l'éther extrait de la solution le produit de réduction ; la solution éthérée est jaune rougeâtre et présente une fluorescéine jaune faible. Cette solution éthérée, additionnée avec précaution de brome, laisse déposer la substance primitive en flocons bleus.

Le corps étudié ici est, sans aucun doute, d'après sa formation et ses propriétés, de la résorcine cœruléine heptabromée, ainsi que le montre d'ailleurs la comparaison de sa composition avec celle de la cœruléine.

La cœruléine, que l'on obtient en chauffant la galléine avec de l'acide sulfurique, présente une composition (1) qui peut être représentée par la formule $C^{20}H^{10}O^{7}$. Si l'on double cette formule, les équations qui rendent compte de la formation des deux substances se trouvent d'accord, avec cette différence que, dans le cas de la fluorescéine tétrabromée, au lieu d'une molécule d'eau, c'est une molécule de HBr qui se trouve éliminée.

$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}O^{7}) - 2H^{2}}_{\text{Galléine.}} = \underbrace{C^{40}H^{20}O^{14}}_{\text{Cœruléine.}}.$$

$$\underbrace{2(C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5}) - H^{2} - HBr}_{\text{Fluorescéine tétrabromée.}} = \underbrace{C^{40}H^{13}Br^{7}O^{10}}_{\text{Résorcine-cœruléine heptabromée.}}.$$

Les *dérivés de substitution bromonitrés* peuvent être obtenus, aussi bien par l'action du brome sur les produits nitrés, que par l'action de l'acide azotique sur les produits bromés; cela met en évidence ce fait remarquable que le brome peut chasser le groupe nitreux et ce dernier, à son tour, déplace le brome.

FLUORESCÉINE BIBROMÉE BINITRÉE

1° La fluorescéine bibromée se dissout à froid dans l'acide azotique fumant et se convertit alors en un dérivé de substitution bibromé binitré que l'on peut précipiter par l'eau ;

2° Le brome convertit également la fluorescéine binitrée en fluorescéine bibromée-binitrée ; que l'on n'obtient pas d'ailleurs complétement pure ;

3° La fluorescéine tétranitrée, en solution acétique, n'est pas attaquée par le brome ; mais si on ajoute à la solution bouillante de 1 molécule du produit nitré 2 molécules de brome, au bout de peu de temps, il se dépose des cristaux d'un jaune vif de fluorescéine bibromée-binitrée, dont la quantité augmente d'une façon notable au bout de quelques jours.

L'analyse des produits obtenus par ces trois méthodes, et desséchés à 100 degrés, a donné les résultats suivants :

I	0gr.3034 de matière ont donné	0gr 4647 CO^2 et 0gr.0427 H^2O.
	0gr.2253 — —	0gr.0622 Br.
	0gr.1618 — —	7.5 centimètres cubes d'azote à 730 millimètres et 13 degrés.
II	0gr.0716 — —	0gr.0195 Br.
	0gr.2111 — —	9.5 centimètres cubes d'azote à 725 millimètres et 11°.5.

	Calculé pour $C^{20}H^{8}Br^{2}(AzO^{2})^{2}O^{5}$	Trouvé. I	Trouvé. II
C	41.38	41.76	.....
H	1.38	1.56	.....
Br	27.59	27.63	27.38
Az	4.83	5.24	5.05

La fluorescéine bibromée-binitrée obtenue par les procédés I et III est complétement le même corps, ainsi qu'il résulte des propriétés de son dérivé acétylique. Les deux corps four-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol IV, p. 663.

nissent ce dérivé en aiguilles incolores, qui deviennent violettes à 210 degrés et fondent à 250 degrés.

La fluorescéine bibromée-binitrée cristallise en aiguilles jaunes compactes, dificilement solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable; il se dissout dans les alcalis en leur communiquant une teinte rouge jaunâtre, rose sous une faible épaisseur ou à l'état de grande dilution. Le spectre d'absorption présente, comme celui de l'éosine, une bande obscure dans le vert; cependant ce corps se distingue de l'éosine et de l'érythrine par l'absence complète de fluorescence de sa solution alcoolique. Le nitrate d'argent donne, avec cette dernière, un précipité rouge-brun, violet par transparence; l'acétate de plomb se comporte de même. Chauffé avec les alcalis, le dérivé bromo-nitré se décompose. La solution, jaunit et les acides en précipitent un composé presque incolore, soluble en jaune dans les alcalis.

En nous servant des méthodes employées pour la fluorescéine tétrabromée, nous n'avons pu réussir à préparer les éthers de ce corps; il est demeuré inaltéré.

Nous nous proposons de continuer l'étude de la fluorescéine et des dérivés analogues de la résorcine.

DEUXIÈME CHAPITRE

Phtaléine-orcine, par Émile Fischer (1),

. . . .

PHTALÉINE-ORCINE PENTABROMÉE

A une solution de phtaléine-orcine dans l'alcool absolu, on ajoute, à froid, un excès de brome. Le liquide s'échauffe fortement et il se dépose immédiatement une poudre jaune pesante; purifiée en la traitant par l'alcool bouillant jusqu'à ce que ce liquide ne se colore plus, puis desséchée, cette poudre donna à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr}.4067$ de matière ont donné $0^{gr}.512$ Az Br.

	Calculé pour $C^{22}O^{11}O^5Br^5$	Trouvé.
Br.	53	53.57

Ce corps est tellement analogue, sous tous les points de vue, à la phtaléine-orcine tétrabromée qu'il ne peut en être distingué que par l'analyse.

En ce qui concerne la position des atomes de brome, on est, autorisé à formuler les conclusions suivantes. Il a été démontré que dans la fluorescéine tétrabromée les quatre groupes AzO^2 se trouvent dans les restes de résorcine, puisque, dans la décomposition par l'acide azotique, il se produit de l'acide phtalique et non de l'acide nitrophtalique. En raison de cette résistance du radical phtalique aux agents de substitution, il est vraisemblable qu'il en est de même pour la phtaléine-orcine tétrabromée.

Pour ce dernier composé, il peut se présenter deux cas : le brome peut se trouver dans les groupes méthyliques ou dans le noyau benzylique. La stabilité du corps à l'égard des alcalis est en faveur de cette dernière hypothèse et il n'y a plus alors qu'une chose possible, l'égale répartition des atomes de brome dans les deux restes d'orcine, car chacun d'eux contient encore dans le noyau benzylique 2 atomes d'hydrogène.

La constitution de la phtaléine-orcine tétrabromé est donc très-probablement :

$$
\begin{array}{ll}
 & \qquad\quad CH^3 \\
 & \qquad\quad | \\
C^6H^4 & \left\{ \begin{array}{l} CO - C^6Br^2(OH) \\ \qquad\qquad > O \\ CO - C^6Br^2(OH) \end{array} \right. \\
 & \qquad\quad | \\
 & \qquad\quad CH^3
\end{array}
$$

(1) Ce chapitre est la reproduction de la deuxième partie de la thèse de M. Fischer (*loc. cit.*), nous ne le reproduisons donc pas, il contient cependant l'étude d'un dérivé qui n'avait pas été précédemment étudié, la *phtaléine-orcine pentabromée*, et nous reproduirons ce court paragraphe.

Dans le composé pentabromé, il y aurait en outre 1 atome de brome, soit dans le radical phtalique, soit dans un groupe méthylique.

Ces vues devront être confirmées expérimentalement par la décomposition du corps au moyen de l'acide azotique; mais le manque de matière première nous a empêché d'effectuer ce contrôle.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 18 décembre. — Note sur l'intégration des équations différentielles totales, par M. Bertrand.

— Suite des théorèmes d'une longueur constante, par M. Chasles.

— Sur les déplacements séculaires du plan de l'orbite du huitième satellite de Saturne (Japhet). Note de M. F. Tisserand.

— Étude microscopique des roches volcaniques de Nossi-Bé; par Ch. Vélain.

— Méthode de compression et d'immobilisation méthodiques. Note de M. Chassagny.

— Sur une classe particulière de courbes gauches unicursales du quatrième ordre. Mémoire de M. Appell, présenté par M. Bouquet.

— Manomètre destiné à mesurer les hautes pressions; par M. Cailletet.

J'ai eu l'honneur de faire connaître à l'Académie le résultat de mes recherches sur la résistance des tubes de verre à la rupture.

Il résulte de ces expériences : 1° que la quantité dont varie le volume d'un réservoir cylindrique en verre, comprimé sur les parois extérieures, est proportionnelle à la pression exercée, et cela dans des limites très-étendues; 2° que le verre ne subit pas de déformation permanente.

En me basant sur ces propriétés, j'ai construit un manomètre d'une grande simplicité, qui indique avec précision les pressions élevées et dont la sensibilité peut être aussi grande qu'on le désire. Cet appareil consiste en une sorte de thermomètre en verre, dont le réservoir cylindrique, terminé par des calottes sphériques, est rempli de mercure. Le tube capillaire, exactement calibré, qui est soudé au réservoir, porte un renflement, destiné à le fixer au moyen de gutta-percha dans un ajustage en cuivre, qui ferme exactement l'orifice d'un réservoir d'acier assez épais pour résister aux plus hautes pressions qu'on doit mesurer.

Lorsqu'on comprime de l'eau dans ce réservoir métallique, la pression s'exerce sur les parois du cylindre de verre : le mercure, déplacé par la diminution du volume de l'enveloppe, s'élève dans le tube capillaire, à des hauteurs correspondant à des pressions qui sont préalablement déterminées pour chaque manomètre.

Il est indispensable, pour obtenir des indications exactes, de maintenir fixe la température de l'appareil, ce qui est facile au moyen de glace ou d'eau à température constante. Dans les déterminations rapides, ces précautions sont mêmes inutiles.

On comprend que la sensibilité des manomètres construits sur ce principe puisse être aussi grande qu'on le désire, puisque, pour la faire varier, il suffit de modifier les rapports des dimensions du réservoir et du tube capillaire.

Dans mes expériences sur la résistance des tubes de verre, je m'étais servi de divers manomètres en usage dans l'industrie; mais j'ai dû reconnaître le peu de précision des indications qu'ils fournissent, et chercher un moyen qui fût à l'abri des incertitudes d'un appareil mécanique.

D'après les conseils de M. l'ingénieur Kretz, j'ai obtenu des évaluations précises en plongeant mes appareils munis d'index dans la mer, à des profondeurs connues. A cet effet, j'ai profité des grandes profondeurs que l'on trouve aux environs de Toulon; malheureusement, après plusieurs jours d'attente, et contrarié par une mer des plus mauvaises, j'ai été forcé de m'arrêter à quelques milles du cap Sépet, sans pouvoir atteindre les profondeurs de 2000 mètres, pour lesquelles j'avais disposé mes lignes et qui m'auraient donné une vérification très-complète de la loi que j'étudie.

Malgré ce contre-temps, j'ai pu constater, en immergeant cinq manomètres à index, construits par MM. Alvergniat, ainsi que des thermomètres à maxima et à minima destinés à opérer les corrections de température, que la déformation des enveloppes de verre est bien proportionnelle à la pression.

Pour compléter la vérification de la loi à des pressions élevées, j'ai comprimé mes manomètres à index, dans un tube d'acier, à des pressions de plus de 400 atmosphères, et j'ai reconnu qu'ils marchent parfaitement d'accord.

Après avoir ainsi établi que la déformation de l'enveloppe de verre est proportionnelle à la pression, il restait à faire la graduation propre à chacun de mes manomètres. Dans ce but, j'ai établi un manomètre à mercure, à *air libre*, qui peut indiquer des pressions de 34 atmosphères, et dont je donnerai la description dans une prochaine communication.

— Recherches sur la mannite, au point de vue de ses propriétés optiques; par MM. A. Muntz et E. Aubin. — Il résulte des observations contenues dans ce travail que la mannite, quelle que soit son origine, présente des propriétés optiques identiques. Il n'y a donc pas lieu de penser que ce corps puisse affecter, comme on devait s'y attendre, des états moléculaires différents, caractérisés par une action sur la lumière polarisée, en rapport avec l'action du sucre générateur.

— Sur la carène de moindre résistance, par M. Beléguic.

— Notes relatives aux effets produits par le phylloxera sur les racines de divers cépages américains et indigènes, par M. Foez.

— Traitement des vignes phylloxérées par un mélange de sulfure de carbone, d'huile lourde et d'huile de résine; par M. Rousselier. — Depuis longtemps frappé des inconvénients du sulfure de carbone pur, j'avais mis dès le mois de septembre en expérience à Aimargues un mélange de sulfure de carbone et d'huile. Après divers essais, je suis arrivé à faire usage de six parties de sulfure de carbone, une partie d'huile lourde et une partie d'huile de résine végétale.

Ce mélange, outre qu'il utilise mieux le sulfure de carbone, a l'avantage d'être plus favorable aux instruments que le sulfure pur, d'une manipulation plus facile et d'un transport moins dangereux. — Au lieu de 50 francs les 100 kilogrammes, le mélange ne vaut que 42 fr. 58, ce qui n'est pas non plus à dédaigner.

Il est maintenant acquis que les vignes phylloxérées peuvent en toute situation être aisément traitées par des applications multipliées, principalement au printemps et à l'automne, en distribuant, à l'aide d'un projecteur, un insecticide efficace.

— Sur le traitement économique des vignes phylloxérées au moyen des sulfo-carbonates; par M. de La Vergne.

— Nouvelle Note de M. Alliès sur le traitement des vignes phylloxérées par le sulfure de carbone et au moyen du nouveau pal distributeur. — M. Alliès continue d'être enchanté de son procédé et d'en rapporter tout l'honneur à M. Dumas.

— Nouvelle communication de M. Mouillefer se terminant par cette conclusion : « En résumé, la décortication des ceps, suivie d'un badigeonnage avec les sulfo-carbonates ou avec toute autre substance efficace, devient une opération courante de la culture des vignes phylloxérées ou susceptibles de l'être. »

Des mathématiques transcendantes et des communications sur le phylloxera, voilà ce qu'on trouve surtout aujourd'hui dans les comptes-rendus.

— M. le Ministre de l'instruction publique adresse l'ampliation d'un décret qui autorise l'Académie à accepter la donation de dix mille francs qui lui a été faite par Mme veuve Poncelet pour assurer la réimpression des œuvres de feu le général Poncelet, et pour permettre d'offrir, chaque année, un exemplaire de ces œuvres au savant qui aura mérité le prix Poncelet fondé par elle, en 1868.

— M. Dunod offre à l'Académie les deux premiers volumes de la *Chimie technologique et industrielle* de Fr. Knapp. M. Dunod aurait mieux fait de les offrir au *Moniteur scientifique* qui aurait fait connaître cet excellent livre à ses abonnés. Mais on ne pense jamais à tout.

— Calcul de trois observations de la nouvelle étoile du Cygne; par M. J. Schmidt.

— Note préliminaire sur les photographies des spectres stellaires; par M. W. Huggins.

— Observations relatives à l'explication du phénomène de la goutte noire, au moment du contact extérieur de Vénus et du Soleil ; par M. VAN DE SANDE BACKHUYZEN. — Réclamation de priorité des dernières expériences de M. André, que M. Faye absout par des circonstances atténuantes sur l'ignorance du travail primitif du directeur de l'observatoire de Leyde.

— Deuxième Note sur la théorie du radiomètre. Extrait d'une lettre de M. W. CROOKES à M. du Moncel.

— Sur une disposition qui permet de reproduire, à l'aide de la sirène, l'expérience de Foucault (arrêt d'un disque tournant, sous l'action d'un électro-aimant). Note de M. BOURBOUZE.

— Méthode pratique pour expérimenter un élément de pile; par M. LECLANCHÉ.

— Sur la présence du sucre dans les feuilles des betteraves. Note de M. CORENWINDER, présentée par M. PELIGOT. — J'ai poursuivi, l'été dernier, des recherches assez nombreuses sur les feuilles des betteraves, à l'effet de déterminer si elles contiennent du sucre et en quelle proportion.

J'ai constaté que c'est principalement dans les côtes des feuilles qu'on trouve du sucre. Dans les feuilles elles-mêmes la quantité en est beaucoup plus faible, et il est difficile de la déterminer avec exactitude.

Le sucre contenu dans les côtes est de même nature que celui que j'ai trouvé précédemment dans les jeunes pousses qui se forment sur les betteraves que l'on conserve en silo. Ce sucre dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, et il réduit abondamment le tartrate cupropotassique. C'est donc du glucose. D'après quelques déterminations, le jus extrait des côtes contiendrait : glucose, 2gr.086 par décilitre. Dans les côtes elles-mêmes j'ai dosé glucose 1gr.607 pour 100. J'ai fait aussi un grand nombre d'analyses de racines de betteraves en comparant celles qui étaient surmontées de feuilles larges et bien développées à d'autres qui n'avaient que des feuilles petites et étroites : j'ai constaté ainsi que les premières étaient toujours notablement plus riches en sucre que les dernières.

J'ai opéré, bien entendu, sur des racines de même poids venues dans un champ qui a été soumis aux mêmes conditions de culture.

— Sur un moyen rapide de dosage de la chaux en présence de la magnésie, et sur l'application de la magnésie à la défécation des jus sucrés ; par MM. C. BERNARD et L. EHRMANN. — Ayant constaté que la magnésie est insoluble dans les liqueurs sucrées, nous avons été amenés :

1° A employer les solutions de sucre pour séparer la chaux de la magnésie en dosant la chaux dans la liqueur sucrée filtrée, la magnésie restant sur le filtre, où l'on peut facilement la laver pour séparer les dernières traces de chaux ;

2° A profiter de l'insolubilité de la magnésie dans les liqueurs sucrées et de son alcalinité pour l'employer comme défécant dans la fabrication du sucre.

Après de nombreux essais, faits au laboratoire de MM. H. Souchon et Cie, sur des vesous provenant de cannes à divers états de maturité et de diverses espèces, nous avons reconnu que, dans tous les cas, avec des doses variant de 3 à 5 grammes de magnésie par litre de vesou (c'est-à-dire à des dosages d'environ $^3/_{1000}$ à $^5/_{1000}$, en ne tenant pas compte de la densité du vesou), la défécation est très-nette, et le jus déféqué filtre avec une grande facilité. Nous avons employé la magnésie calcinée, l'hydrate de magnésie, les carbonates et phosphate de magnésie; la défécation se fait très-bien dans tous les cas : c'est une question de dosage. Nous employons de préférence l'hydrate de magnésie, que nous pouvons, grâce aux circonstances locales, obtenir en quantité illimitée et à bas prix.

Des essais faits sur une grande échelle, sur les propriétés Midlands, chez le docteur Jury, dont les procédés pour la fabrication du sucre de canne sont complétement entrés dans le travail des usines de cet île, et à Highlands, où l'on fait quarante milliers de sucre par jour, ont donné : 1° un rendement, en sucre blanc de premier jet, de 6 à 7 pour 100 plus élevé que celui qu'on obtient généralement ; 2° une quantité de sucre qui ne le cède en rien aux plus belles qualités obtenues à l'usine.

En terminant, nous insisterons sur ce point, que, dans le traitement des jus sucrés par la

magnésie, la magnésie ne forme pas de sucrate de magnésie : on peut donc l'employer à forte dose sans inconvénient, et sans être obligé, comme pour la chaux, d'avoir recours à l'acide carbonique et au noir animal. Avec la magnésie, l'excès de corps défécant reste dans les écumes.

— *Sur la chute d'air froid qui a produit la gelée désastreuse du milieu d'avril 1876. Lettre de M. J.-A.* BARRAL *à M.* FAYE. — Le refroidissement du 14 avril a donné lieu à un abaissement de température qui, dans quelques localités, n'aurait pas été moindre que — 5°.94 centigrades en pleine campagne; dans les Observatoires du Midi, il a été certainement de — 1°.5, après que, les jours précédents, le thermomètre s'était élevé jusqu'à + 25 degrés. Ce phénomène est incontestablement digne de fixer l'attention, et il me paraît ne pouvoir être expliqué que par la théorie des tourbillons atmosphériques descendants que vous soutenez.

— *Absorption, par une prairie, des principes fertilisants dans un liquide chargé de purin et employé en arrosages; par M. A.* LEPLAY. — « 1° La richesse du purin en principes fertilisants décroît rapidement dans la première période de son passage sur une surface gazonnée; 2° à mesure que le liquide s'appauvrit, il cède moins facilement les principes fertilisants, sa composition se maintient plus fixe, et il conserve une richesse relativement considérable après l'arrosage d'une surface très-étendue.

Comme conclusion pratique, on doit diriger successivement les liquides fertilisants vers tous les points de la prairie, en évitant de consacrer toujours à certaines portions les liquides épuisés par leur passage sur les parties les plus proches de la source de fertilité. Dans tous les cas, il faut faire en sorte que le liquide fertilisant s'imbibe entièrement dans le sol; car, quelle que soit l'étendue de la surface gazonnée arrosée par les eaux chargées de purin, celle-ci conserve toujours une dose de fertilité qu'il serait fâcheux de perdre et qui ne peut être vraiment fixée que par filtration au travers de la couche arable. »

— *Sur la quantité d'eau tombée et recueillie pendant les plus fortes averses, de 1860 à 1876, par M. Ad.* BÉRIGNY. — « Quoique ma série se compose de trente années d'observations (1846 à 1876), je n'ai commencé ce tableau qu'en 1860, parce que ce n'est réellement qu'à partir de cette époque que les averses ont été exactement notées.

Il m'a paru utile d'en extraire les résultats les plus saillants, dans le résumé suivant, qui contient les durées des averses les plus courtes et ayant donné les plus grandes quantités d'eau, et les proportions de celles-ci par minute. Comme fait exceptionnel, je citerai ici l'averse tombée le 2 août 1866, laquelle a fourni, en dix minutes, 11mm.62 d'eau, ce qui équivaut à 1mm.16 par minute.

Dates.	Durée des averses, en minutes.	Quantité d'eau recueillie, en millimètres.	Moyenne par minute, en millimètres.
2 août 1866	10	11.62	1.16
20 mai 1862	15	4.80	0.32
29 juin 1866	15	5.74	0.38
19 juin 1872	15	7.46	0.50
19 août 1866	20	15.52	0.78
24 juillet 1872	20	14.30	0.71
9 juin 1875	20	6.52	0.33
17 septembre 1868	25	9.05	0.36
30 septembre 1862	30	12.09	0.40
7 octobre 1863	30	9.71	0.32
9 mai 1865	30	10.53	0.35
16 juillet 1875	30	10.67	0.36
28 juillet 1872	40	24.78	0.62
18 mai 1865	45	17.08	0.38
9 septembre 1865	45	20.37	0.51
9 septembre 1875	45	30.90	0.69

Il résulte de ce tableau que la moyenne d'eau tombée de 10 à 45 minutes, pendant ces plus fortes averses, est de 0mm.51 par minute, ce qui donnerait 1c.53 pour 30 minutes.

— Des relations qui existent entre les bâtonnets des Arthropodes et les éléments optiques de certains vers; par M. Joannès Chatin.

— Sur les gisements d'ossements fossiles de Paragny-Filain et de Sézanne; par M. E. Robert.

— M. Decharme adresse la suite de ses expériences sur les *anneaux colorés*. — En remplaçant le jet de flamme, dirigé contre la plaque métallique, par un courant de vapeur de *brome*, d'*iode* ou de *sulfhydrate d'ammoniaque*, il obtient, par voie chimique, des anneaux colorés, analogues aux anneaux thermiques dont il a donné précédemment le mode de production et décrit la succession des nuances.

Séance du 27 décembre. — Sur l'analyse des gaz pyrogénés, par M. Berthelot. — Sur la demande qui lui a été adressée, l'auteur décrit les méthodes qu'il emploie. Bien que son article ne soit que de quelques pages, comme il serait fâcheux de l'abréger, il ne peut figurer ici et nous le publierons à part *in extenso*.

— Sur quelques dérivés du dialdol, par M. Ad. Wurtz.

— Note de M. Chevreul sur ses derniers travaux. — J'ai pensé ne pas devoir mieux terminer l'année académique de 1876 qu'en donnant un aperçu des dernières recherches auxquelles je me suis livré.

La première est un résumé de l'histoire de la matière depuis les atomistes et les académiciens grecs jusqu'à Lavoisier inclusivement.

Cette histoire n'a pu être écrite que sous l'influence de la *méthode* a posteriori *expérimentale* établie sur la définition du mot *fait* donnée en 1856, dans mes lettres à M. Villemain, et sur les définitions d'après lesquelles l'*analyse et la synthèse chimiques* sont distinguées de l'*analyse et de la synthèse mentales*. Cet ouvrage peut être considéré comme le *texte de l'atlas qui a été distribué aux membres de l'Académie en 1868*, et comme la justification, à mon sens, de l'application de cette méthode aux sciences morales et politiques et à l'histoire en particulier comme *science*, et non comme exprimant l'opinion d'un individu qui écrit.

La dernière recherche générale qui m'ait occupé dans l'année qui s'écoule concerne le contraste simultané des couleurs appliqué à l'explication d'un *fait historique* qui longtemps fut considéré comme un prodige par le prince qui plus tard fut Henri IV et par le duc Henri de Guise, dit le *Balafré*. Voltaire crut l'avoir expliqué dans son *Essai sur les mœurs des nations*, et postérieurement, en 1771, un membre de l'Académie royale des sciences de Berlin, Béguelin, s'en occupa; mais en définitive, ignorant la loi du contraste simultané des couleurs, il se trompa.

C'est l'explication du phénomène fondée sur une expérience faite le mois dernier, que je présenterai prochainement à l'Académie avec le développement qu'elle comporte; elle repose sur la vision comparative du *noir absolu* et du noir produit par des corps matériels.

Le premier fait que tout le monde peut constater, c'est que le *noir matériel* n'est pas le *noir absolu*. Le noir matériel est un papier noir, une étoffe noire, en un mot un corps, soit produit de l'art, soit produit naturel, que nous qualifions de noir. Je montre à l'Académie *deux produits d'expériences*, qui permettent d'observer par le mode comparatif la différence du *noir absolu* avec le *noir matériel*.

— Sur les déplacements séculaires de l'orbite du huitième satellite de Saturne (Japhet), par M. F. Tisserand.

— Recherches sur la vitesse du vent, faites à l'observatoire du collége romain, par le P. Secchi.

— Sur le projet d un canal d'irrigation du Rhône. Note de M. Lesseps. — M. Aristide Dumont, ingénieur en chef des ponts et chaussées, a été chargé par le gouvernement de faire les études nécessaires d'un canal d'irrigation du Rhône, réclamé par nos départements méridionaux. Cet éminent ingénieur a, depuis longtemps déjà, rempli sa mission avec science et dévouement; mais, malgré ses efforts persévérants, son travail reste encore à l'état de projet. En me demandant de vous entretenir de l'œuvre d'intérêt national dont il poursuit la réalisation, il a pensé qu'une communication à l'Académie serait favorable à une entreprise ayant

pour objet de sauver de la misère et peut-être de l'émigration les populations de la vallée du Rhône, cruellement frappées par le phylloxera, par la gatine ou maladie des vers à soie, et par l'abandon de la culture de la garance, qui ne peut plus lutter contre l'alizarine artificielle.

Un premier Mémoire de M. Dumont peut se résumer ainsi :

Le canal d'irrigation du Rhône, ayant sa prise d'eau au-dessus des roches de Condrieu et se terminant dans la banlieue de Montpellier, à 61 mètres au-dessus du niveau de la mer, ne dépassera pas, pour ses dépenses d'exécution, une somme totale de 110 millions de francs.

Il permettra de créer une zone d'irrigation dans cinq départements : *Drôme*, *Vaucluse*, *Gard*, *Hérault* et *Aude*, offrant une surface irrigable susceptible de produire annuellement 450,000 tonnes de foin et de nourrir au moins 100,000 têtes nouvelles de gros bétail.

L'exécution du canal permettra la submersion des vignes, moyen reconnu efficace pour reconstituer la production vinicole et la mettre à l'abri du phylloxera sur une étendue de vignes, en plaine, d'au moins 80,000 hectares, où cette submersion serait facilement et fructueusement appliquée.

Le canal peut s'exécuter en quatre ans. Il ne présente aucun ouvrage difficile.

Les volumes d'eau empruntés au Rhône ne peuvent en rien nuire à la navigation du fleuve avec les conditions de prises d'eau imposées.

Les populations intéressées attendent l'exécution de ce canal avec la plus vive anxiété, et elles ont la confiance que cette exécution ne saurait être retardée après les études les plus sérieuses, les enquêtes d'utilité publique les plus favorables, les vœux énergiques de tous les conseils électifs depuis vingt ans, les engagements solennels pris à la tribune par différents ministres des travaux publics et des souscriptions personnelles importantes pour la jouissance de l'irrigation.

La seconde Note de M. Dumont, accompagnée d'une carte explicative, établit la possibilité de faire servir le canal d'irrigation à la navigation.

— M. Faye présente avec de grands éloges l'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour 1877. — Ce petit volume a reçu, en effet, cette année, des soins tout particuliers et une riche collaboration de la part de M. Berthelot, qui y a inséré un travail complet sur les éléments numériques de la thermochimie. Il a refait aussi entièrement dans cet annuaire toute la partie relative aux gaz simples et composés.

— Nouvelle mesure de la méridienne de France; par M. F. Perrier.

— Sur le pouvoir absorbant du charbon de bois par le sulfure de carbone et sur l'emploi du charbon sulfocarbonique à la destruction du phylloxera; par M. S. Laureau. — Le charbon de bois ordinaire, avec 8 pour 100 d'humidité, absorbe par 100 kilogrammes, après cinq jours de contact, 160 kilogrammes de sulfure de carbone : 100 kilogrammes de charbon desséché en prennent 225 kilogrammes environ; c'est, jusqu'à présent, la substance qui me paraît en absorber le plus. Je prépare le charbon sulfocarbonique avec du charbon de bois scié en petits morceaux cylindriques de 0m.04 à 0m.05 de longueur sur 0m.02 à 0m.03 de diamètre, dont je remplis un fût. J'y verse ensuite le sulfure de carbone que je laisse en contact avec le charbon pendant plusieurs jours, après quoi je soutire l'excès de sulfure de carbone, que je remplace immédiatement par de l'eau, et je bonde. Le fût est prêt à être livré à la consommation.

Pour empêcher la volatilisation du sulfure de carbone à l'air et assurer sa conservation, j'emploie de l'eau, au fond de laquelle tombe le charbon sulfocarbonique, et où il se conserve indéfiniment.

L'emploi du charbon sulfocarbonique devra être fait en mars et avril au plus tard, dans deux à cinq trous, suivant l'âge de la vigne, dont un sous le talon de la souche, à 0m.15 de profondeur, et les autres à 0m.50 environ de profondeur et à 0m.40 du pied.

— M. E. de Kvassey, ingénieur agricole à Pesth, annonce que les vignes de la Hongrie sont fortement menacées par le phylloxera, qui envahit déjà une surface d'environ 85 hectares dans le midi, à Pancsova. Il s'occupe d'un projet de submersion de ces vignobles.

— Beaucoup de livres importants sont signalés parmi les pièces imprimées de la corres-

pondance. Citons surtout le nouveau volume, le quatrième, des *Merveilles de l'industrie* de L. Figuier, et consacré particulièrement aux matières alimentaires : pain, vin, bière, cidre, etc. — Plus un charmant petit volume très-riche de faits, l'*Annuaire météorologique* de l'Observatoire de Montsouris pour 1877.

— Étude sur la réduction d'un système de forces, de grandeurs et de directions constantes, agissant en des points déterminés d'un corps solide, quand ce corps change d'orientation dans l'espace; par M. G. Darboux.

— Nouveaux théorèmes d'arithmétique supérieure; par M. Ed. Lucas.

— Énoncés de divers théorèmes sur les nombres; par M. F. Proto.

— Troisième Note sur la théorie du radiomètre; par M. W. Crookes.

— Recherches sur le coefficient d'écoulement capillaire. Note de M. Aug. Guerout, présentée par M. Edm. Becquerel. — Dans un précédent travail sur les coefficients d'écoulement capillaire (c'est-à-dire sur les constantes qui caractérisent, pour une même température, l'écoulement des différents liquides au travers d'un tube capillaire, dans un appareil analogue à celui de Poiseuille), l'auteur a fait connaître les valeurs de ces coefficients pour les liquides organiques appartenant à la série des alcools monoatomiques et pour les dérivés homologues de la benzine.

Le coefficient d'écoulement capillaire, et, par suite, la fluidité du liquide, fut reconnu d'autant plus faible dans une même série que les composés étudiés contenaient plus de carbone.

A une anomalie près, cette observation a été confirmée par de nouvelles déterminations, exécutées sur trois séries de corps homologues : celle des acides gras, celle des éthers acides d'un même alcool et celle des éthers formés par l'union d'un même acide organique avec les différents alcools de la série grasse.

Les composés qui forment ces séries ont été choisis de manière que chacun des corps d'une des séries soit isomère avec un des membres des deux autres séries. De cette façon, on a pu étudier en même temps comment la fluidité varie avec la proportion de carbone contenue dans les liquides et comment elle est modifiée par l'isomérie.

Suivent les tableaux qui contiennent les nombres obtenus à une même température de 15 degrés et les conséquences qui en ressortent.

Il semble résulter de ces données, dit l'auteur, que la détermination des coefficients d'écoulement capillaire puisse permettre d'établir une sorte de classification parmi les corps isomères et de déterminer, pour ainsi dire, si leur constitution intime est similaire ou différente. On est en droit d'admettre, en effet, que, dans le cas des deux éthers analogues, les atomes sont groupés d'une façon semblable dans les deux corps, tandis que, dans le cas de l'acide isomère avec ces éthers, le groupement atomique doit être tout autre, ce qui expliquerait la différence de fluidité.

Ces résultats présentant quelque intérêt, au point de vue de l'étude de la constitution des corps, l'auteur se propose de les compléter par de nouvelles déterminations.

— Étude pratique sur le gluten et sur son dosage à l'état sec; par M. A. Laillier.

Conclusion. — La détermination exacte de la quantité de gluten contenue dans les blés et les farines est d'une importance capitale, pour apprécier leur valeur nutritive et leurs qualités commerciales. Le dosage du gluten à l'état humide n'a rien de précis : il peut être la cause de fausses appréciations sur les quantités des blés et des farines, et de contestations entre acheteurs et vendeurs. Le dosage du gluten *à l'état sec* est le seul moyen pratique qui permette une évaluation rigoureuse. Ce moyen n'entraîne pas de difficultés et ne demande que peu de temps. Il est à souhaiter que les commissions pour l'examen des farines typées fixent la quantité minima de gluten sec qui doit exister dans les farines.

— Recherches sur les propriétés physiologiques et le mode d'élimination de l'éther bromhydrique. Note de M. A. Rabuteau. — L'éther bromhydrique ou bromure d'éthyle. C^2H^5Br, est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant vers 40 degrés, ayant une densité de 1.43 et brûlant difficilement.

Le bromure d'éthyle, absorbé par les voies respiratoires, produit l'anesthésie absolue aussi rapidement et même plus rapidement que le chloroforme.

Les animaux reviennent à eux-mêmes plus rapidement que lorsque l'anesthésie a été produite par le chloroforme.

L'éther bromhydrique n'est pas caustique, ni même irritant, comparativement au chloroforme. On peut l'ingérer sans difficulté, l'appliquer sans danger, non-seulement sous la peau, mais dans le conduit auditif externe et sur les muqueuses. Il est préférable sous ce rapport au chloroforme, qui est très-caustique et à l'éther sulfurique, dont l'ingestion en nature est presque impossible.

Le bromure d'éthyle, ingéré dans l'estomac de l'homme à la dose de 1 à 2 grammes, ne produit pas l'anesthésie comme lorsqu'il est absorbé en quantité suffisante par les voies respiratoires. Il calme la douleur s'il en existe. Il ne trouble en aucune façon l'appétit. En somme, cet agent anesthésique possède des propriétés intermédiaires à celles du chloroforme, du bromoforme et de l'éther.

— Formation du cœur chez le poulet; par M. C. Dareste.

— Sur une baleinoptère boréale échouée à Biarritz en 1874; par M. P. Fischer.

— Sur un nouvel état globulaire du quartz entièrement cristallisé suivant une orientation cristallographique. Note de M. A. Michel Lévy, présentée par M. Descloizeaux.

— Sur les poussières organiques de l'air; par M. Marié-Davy.

— Sur un maximum d'étoiles filantes déjà signalé pendant le mois de décembre. Note de M. Chapelas.

Séance du 3 janvier 1877. — L'Académie procède à la nomination d'un vice-président, qui doit être pris, cette année, dans l'une des sections des sciences mathématiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 52,

M. Fizeau obtient........................	37	suffrages.
M. Becquerel père......................	9	—
M. Dupuy de Lôme......................	3	—
M. Le Verrier..........................	2	—

Il y a un billet blanc.

M. Fizeau, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé vice-président pour l'année 1877.

Sont proclamés ensuite, à la majorité absolue de 38 suffrages, MM. Chasles et Decaisne, comme membres de la Commission centrale administrative.

M. l'amiral Paris, avant de quitter le fauteuil de la présidence, donne l'état de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1877.

VOLUMES EN COURS DE PUBLICATION

Mémoires de l'Académie. — Le tome XXXIX, divisé en deux parties, est réservé aux travaux de M. Chevreul.

La première partie renferme des recherches chimiques sur la teinture; treize feuilles de ce Mémoire sont tirées.

La deuxième partie contient les Mémoires dont les titres suivent :

« D'une erreur de raisonnement très-fréquente dans les sciences du ressort de la philosophie naturelle qui concernent le concret »; ce Mémoire occupe treize feuilles;

« La science devant la grammaire »; huit feuilles;

« L'enseignement devant l'étude de la vision »; quatorze feuilles;

« L'explication de nombreux phénomènes qui sont une conséquence de la vieillesse »; quarante feuilles.

Cette deuxième partie se terminera par l'histoire des principales opinions que l'on a eues de la nature chimique des corps de l'espèce chimique et de l'espèce vivante. (Tome LXI des *Mémoires.*)

La deuxième partie du tome Ier des *Documents relatifs au passage de Vénus* a paru en 1874. Un supplément à cette deuxième partie a paru.

La première partie, consacrée aux procès-verbaux des séances tenues par la Commission, est aujourd'hui presque achevée.

Le tome II des *Documents* est en voie d'exécution.

Mémoires des savants étrangers. — Les tomes XXIII, XXIV, XXV sont entièrement achevés et pourront être mis en distribution sous très-peu de jours. Le tome XXV, sauf le Mémoire de M. P.-A. Favre et celui de M. Allard, est rempli de Mémoires sur le phylloxera.

Le président rappelle ensuite les pertes de l'Académie : MM. Balard, Charles Sainte-Claire Deville, Ad. Brongniart, Andral, le baron Seguier, Ehrenberg et de Baër. Ces deux derniers associés étrangers.

Les membres qui ont été élus dans le courant de l'année 1876 sont : MM. Vulpian, général Favé, de Baër, qui vient de mourir.

Les membres qui restent à remplacer sont : MM. Balard, Charles Deville, Brongniart, Ehrenberg et de Baër, parmi les membres et les associés étrangers.

Parmi les correspondants : MM. Hansen, Argelander, Angström, Naumann, d'Omalius-d'Halloy, sir Ch. Lyell, Lestiboudois et de Baër.

L'Académie reprend ensuite la suite de ses travaux.

— Observations relatives à une réclamation présentée récemment par M. Faye, au sujet des tourbillons qui se produisent dans l'atmosphère, par M. Secchi. — M. Faye, séance tenante, répond au Père Secchi.

— Procédés pratiques pour la destruction du phylloxera au moyen du sulfure de carbone coaltaré, par M. Boiteau. — Son Mémoire est accompagné d'un dessin représentant un nouvel instrument destiné à porter le liquide insecticide dans le sol. — M. Dumas consacre quatre grandes pages du *Compte-rendu* à la description de ce nouvel instrument, qui serait mieux à sa place dans le prix courant de la maison Allez que dans le Recueil des actes de l'Académie. C'est un véritable prospectus dont sera jaloux l'abbé Moigno, qui demande à faire dans son journal des annonces et des réclames a tout le monde et qui en obtient..... de moins en moins.

— Le président de l'Académie royale des sciences de Turin adresse le programme d'un prix fondé par le docteur Bressa. — « Conformément aux volontés du testateur, ce prix sera biennal et attribué alternativement à un savant appartenant à une nation quelconque et à un savant italien. Il doit être décerné à la découverte la plus éclatante et la plus utile, ou à l'ouvrage le plus remarquable dans les sciences physiques et expérimentales, etc. Le prix, de 12,000 francs, doit être adjugé pour la première fois en 1879, au savant, de quelque pays qu'il soit, qui, pendant les quatre années précédentes, aura fait la découverte ou publié l'ouvrage satisfaisant le mieux aux conditions énoncées. »

La découverte la plus éclatante et la plus utile, tout cela est facile à écrire, mais non à prouver, et le docteur Bressa aurait mieux fait de laisser son argent à ses héritiers. Nous sommes encombrés de prix de toute sorte, et cela donne trop d'importance aux académiciens chargés de les octroyer. Les prix tuent l'indépendance du jeune savant, et voilà surtout en quoi ils sont devenus une mauvaise chose.

— Un Mémoire d'*analyse*, par M. Maximilien Marie.

— Sur la cause du mouvement dans le radiomètre. Note de MM. Bertin et Garbe.

— De l'écoulement du mercure par des tubes capillaires. Note de M. E. Villari, présentée par M. Jamin.

— Sur une expérience analogue à celle des flammes chantantes, par M. Montenat. — M. Jamin, en présentant cette note, rappelle que M. F. Kastner a étudié avec beaucoup de soin le phénomène des flammes chantantes; il a construit sur ce principe un orgue auquel il a donné le nom de *pyrophon*, et qui produit des sons remarquables par leur douceur et plus ou moins analogues à la voix humaine.

— Sur le pouvoir rotatoire de la mannite et de ses dérivés, par M. G. Bouchardat.

— Recherches sur le mélézitose, par M. A. Villiers, et observations de M. Berthelot sur cette communication.

— Étude graphique des mouvements du cerveau de l'homme. Note de MM. Giacomini et Mosso, présentée par M. Claude-Bernard.

— Sur les altérations des dépôts quaternaires par les agents atmosphériques. Note de M. E. Vanden Broeck.

— M. Virlet d'Aoust transmet la description d'un halo lunaire, observé par lui à Paris, le 30 décembre, à huit heures du soir.

— A quatre heures et demie, l'Académie se forme en comité secret.

La section de botanique, par l'organe de M. Duchartre, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. Ad. Brongniart :

En première ligne................ M. Ph. Van Tieghem.
En deuxième ligne............... M. H. Baillon.
En troisième ligne *ex æquo* et par ordre alphabétique........... { M. Bureau. M. Prillieux.

Les titres des candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

Sur quoi peut bien se fonder la section pour ne pas mettre M. Baillon *ex æquo* avec M. Ph. Van Tieghem ?

Nous voyons avec plaisir que la section de botanique a publié avant la séance de nomination la liste de présentation que d'autres sections avaient cru devoir supprimer.

Séance du 8 janvier 1877. — Exploration des golfes des Deux-Syrtes, entre Sfax et Benghazi ; par M. E. Mouchez. Ce second voyage de l'intrépide capitaine Mouchez ne s'est pas accompli avec moins de dangers que le premier, par suite de l'hostilité des habitants.

« Le 18 janvier, dit-il, nous quittons Rochefort, et, huit jours après, nous commencions nos opérations sur la côte de l'Algérie, où il restait à faire quelques vérifications ; ce travail occupa tout le mois de février.

Nous employons le mois de mars, sur les côtes de *Tunisie*, à lever les baies de *Bizerte* et de *Porto-Farina*.

Pris du premier de ces points, se trouve, à 2 kilomètres de la mer, un magnifique lac de plusieurs lieues de tour et de 15 à 20 mètres de profondeur.

La baie de *Porto-Farina*, située entre le cap *Carthage* et l'ancien promotoire d'*Apollon*, était, jusqu'au commencement de ce siècle, le plus beau port de la *Tunisie* ; mais un ensablement singulièrement rapide l'a complétement obstrué, et l'on ne trouve plus aujourd'hui que $0^m.50$ d'eau dans un golfe de 3 ou 4 kilomètres de diamètre, où l'on trouvait encore 10 à 15 mètres de profondeur à la fin du dernier siècle.

C'est au fond de ce golfe, à trois ou quatre lieues dans l'intérieur des terres, que se trouvent les ruines de l'ancienne ville d'*Utique*, qui était encore port de mer au commencement de notre ère. Cet ensablement, un des plus rapides que l'on connaisse, est cependant produit par une rivière bien peu considérable, la *Medjerda*, mais elle traverse sans doute des terrains formés d'un sable aggloméré qui se désagrége et coule avec la plus grande facilité à l'époque des pluies.

Au mois d'avril, la saison devenant plus favorable, nous nous rendons dans le *golfe de Gabès*, point où commencent les 240 lieues de côte que nous avons à lever. »

M. Mouchez raconte ensuite toutes les difficultés qu'il a eu à supporter et les dangers qu'il a courus de la part des indigènes qui n'ont pas encore pardonné à la France la conquête de l'Algérie, puis, après avoir pu lever sans incident nouveau toute la côte de Tripoli jusqu'à l'entrée de la grande Syrte, il ajoute :

« Il se produit sur cette côte un fait nouveau et d'une grande importance qui peut, dans un prochain avenir, profondément modifier l'état social de ces populations : c'est l'exploitation de l'*Alfa*, qui y prend depuis quatre ou cinq ans un très-rapide essor.

Sur tous les points accessibles de la côte où peuvent charger des bateaux, on voit de longues files de chameaux et d'Arabes, apportant au rivage des chargements de cette plante qu'embarquent aussitôt de grands vapeurs anglais ou des caboteurs italiens et turcs.

Près des magnifiques ruines de *Leptis Magna*, j'ai rencontré une petite ville, dont le nom

(Omz) ne figure même encore sur aucune carte, ni dans aucune nomenclature géographique, d'où l'on a exporté, en 1876, 80,000 balles d'Alfa, bien que la première balle n'en ait été exportée qu'il y a quatre ans. Ce sont surtout des navires anglais qui viennent prendre ces chargements.

Il est vivement à regretter qu'une plante qui devient en Angleterre l'objet d'un si grand commerce et la base d'une si importante industrie, que l'Algérie produit en si grande abondance, paraisse encore inconnue dans l'industrie française, si prompte ordinairement à se mettre au courant des nouvelles découvertes. On voit, en effet, d'après les tableaux de douane, que l'exportation de l'Alfa de l'Algérie est la suivante : 75 pour 100 pour l'Angleterre, 18 pour 100 pour l'Espagne et 4 pour 100 seulement pour la France. Des papeteries créées sur notre littoral méditerranéen, ou mieux encore en Algérie, se trouveraient cependant dans des conditions exceptionnellement favorables pour lutter contre les fabriques d'Angleterre. Il est donc vivement à désirer que nos grands industriels ne se laissent pas plus longtemps devancer dans cette transformation de la fabrication du papier.

— Théorèmes relatifs à des séries de triangles de même périmètre, satisfaisant à quatre autres conditions; par M. Chasles.

— L'ozone se combine-t-il avec l'azote libre en présence des alcalis, pour former des composés nitreux et des nitrates? par M. Berthelot. — On enseigne aujoud'hui que l'ozone se combine avec l'azote libre à la température ordinaire, en présence des alcalis, pour former des composés nitreux; et cette réaction est invoquée fréquemment comme l'une des origines principales de la nitrification naturelle. Elle a été annoncée, en 1849, par M. Schœnbein. Voici son expérience :

3,000 litres d'air, contenus dans cinquante flacons de 60 litres, fortement ozonisés par le phosphore, lavés à plusieurs reprises avec de l'eau, puis agités avec de l'eau de chaux (12 litres), ont fourni, après un traitement par le carbonate de potasse, une certaine dose de nitrate de potasse, dose que Schœnbein évalue à 5 grammes.

Ayant eu occasion, dit M. Berthelot, de répéter cette expérience, qui renferme diverses causes d'erreur, et m'étant efforcé de les éviter, je suis arrivé à un résultat négatif.

Les causes d'erreur qui existent dans l'expérience de Schœnbein sont les suivantes :

1° L'eau de chaux, préparée avec la chaux ordinaire, renferme des doses très-notables d'azotate de chaux;

Le carbonate de potasse lui-même n'en est pas toujours exempt;

2° L'oxydation lente du phosphore produit directement des composés nitreux qui ne sont pas éliminés par de simples lavages.

C'est en évitant toutes ces causes d'erreur que M. Berthelot a été amené à reconnaître qu'il ne se produit pas d'oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis.

Comme il considère la question comme très-importante, il engage les chimistes à répéter ses expériences, qu'il décrit très-minutieusement.

— Note sur l'altération de l'urine, à propos des communications récentes du docteur Bastian; par MM. Pasteur et Joubert. — M. Pasteur n'avait pas répondu jusqu'ici à la dernière réplique de M. Bastian, qui paraissait triomphante, mais ce n'était qu'un retard nécessité par de nouvelles expériences irréfutables. Il les communique aujourd'hui.

« M. Bastian, dit M. Pasteur, ne conteste pas du tout la légitimité de mon raisonnement, mais il affirme que j'ai dû mal reproduire son expérience, et dépasser le point exact de la neutralisation de l'urine. Telle est, suivant lui, la cause de la stérilité du liquide entre mes mains.

La question se trouve donc limitée à la connaissance de ce point : ai-je fait autre chose que de remplacer la potasse en solution par de la potasse fondue, et notamment ai-je dépassé le point de saturation de l'urine, et y a-t-il quelque inconvénient à le faire?

J'ai examiné le débat réduit à ces termes, conjointement avec M. Joubert, avec toute l'attention dont nous sommes capables l'un et l'autre, et nous pouvons déclarer à l'Académie, sur la foi de nouvelles expériences, que la neutralisation exacte de l'urine par de la potasse solide qu'on vient de faire fondre laisse l'urine stérile. Nous ajoutons, quoique cela ne soit

pas indispensable, qu'il n'y a aucun inconvénient, pour la fertilisation de celle-ci, dans l'expérience du docteur Bastian, à dépasser le point de neutralisation, même sensiblement.

La conclusion de ma réponse du 17 juillet dernier est donc irréprochable; par suite, il n'est point exact que le docteur Bastian ait trouvé les conditions physico-chimiques de la génération spontanée des bactéries. »

Il y aurait une chose bien désirable à obtenir, en général, de tous ceux qui obtiennent dans leurs expériences des résultats différents de ceux de leurs compétiteurs, ce serait de les forcer à opérer ensemble. On pourrait alors connaître la vérité, et les auteurs n'auraient plus à s'opposer leurs expériences contradictoires.

— Sur la chute d'une météorite, qui a eu lieu le 16 août 1876 à Feidehair, dans le Cercle de la Calle, province de Constantine.

— Sur la structure intérieure d'une des masses de fer natif d'Ovifak.

— L'Académie procède à la nomination d'un membre destiné à remplacer, dans la section de botanique, la place laissée vacante par le décès de M. Ad. Brongniart.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 59,

M. Van Tieghem obtient....................	31	suffrages.
M. Baillon...............................	27	—

Il y a un billet blanc.

M. Van Tieghem, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Nous ne blâmons pas, tant s'en faut, le choix fait par l'Académie de M. Van Tieghem, mais nous ferons remarquer qu'il y a là un parti pris d'ajourner M. Baillon.

N'en a-t il pas été de même autrefois pour M. Jules Guérin de la part de la section de médecine, et ce dernier n'a-t il pas fini par abandonner l'Académie. Il en arrivera probablement de même pour M. Baillon, assez illustre d'ailleurs pour se passer d'être de l'Institut.

— Rapport sur un Mémoire de M. Haton de la Goupillière, intitulé : *Recherches de la brachistochrone d'un corps pesant, eu égard aux résistances passives*; par M. Phillips, rapporteur.

— Détermination de la distance polaire dans les aimants; par M. R. Benoît.

— Expériences sur la coagulation de la fibrine; par M. A. Schmidt.

— M. Dubreuil adresse, de Larnaca (île de Chypre), une Note relative à la disparition spontanée d'une maladie qui a atteint, pendant sept années (de 1859 à 1866), les vignes de l'île de Chypre.

D'après la description donnée par l'auteur, des caractères de cette maladie qui « couvrait la grappe, à l'époque de sa maturité, d'une espèce de cendre », il ne paraît pas douteux qu'il s'agisse de l'*oïdium*. M. Dubreuil en attribue la disparition à la présence, au milieu des vignobles, du sumac que les vignerons y laissent croître en abondance.

— Sur la construction des manomètres à air libre, destinés a mesurer les hautes pressions; par M. L. Cailletet.

— Des effets de la chaleur sur les circuits voltaïques complétés par un électrolyse; par M. W. Hellesen.

— Action du sulfate de chaux sur les sulfates alcalins; par M. A. Ditte.

— Sur le camphre de patchouli; par M. J. de Montgolfier. — L'essence de patchouli dépose, à la longue, un produit parfaitement cristallisé, connu sous le nom de *camphre de patchouli*. Les cristaux de ce camphre fondent a 59 degrés et peuvent rester très longtemps liquides à la température ordinaire. M. Gal a assigné à ce corps la formule $C^{30}H^{28}O^{2}$ et $C^{30}H^{20}$ au carbure qui en dérive. Mes analyses indiquent plutôt la formule $C^{36}H^{26}O^{2}$, qui en fait un isomère du camphre de cubèbe et de l'essence de cèdre concrète.

— Note sur la vie et la survie des spermatozoïdes à l'intérieur de l'œuf chez les mammifères; par M. Campana.

NOUVELLES RECHERCHES PHYSIOLOGIQUES SUR LA FUCHSINE PURE

Par G. Bergeron,
Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris,
Et J. Clouet,
Professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Rouen.

Nous avons publié dans notre dernière livraison (janvier, p. 77) une Note sur l'action délétère de la fuchsine d'après les dernières expériences de MM. V. Feltz et E. Ritter. Recevant à l'instant une brochure qui contient des expériences contradictoires, nous croyons devoir en citer les passages les plus importants. Dr Q.

Les expériences que nous avons publiées, il y a quelque temps, sur l'*innocuité* réelle de la fuchsine pure, ayant soulevé certaines controverses et ayant même amené la publication de travaux dont les résultats sont absolument opposés aux nôtres, nous avons tenu, dans l'intérêt de la vérité, à confirmer nos dires par de nouvelles preuves et à vérifier également les travaux qui nous étaient opposés.

C'est le résultat de ces dernières recherches que nous allons faire connaître; il comprend une série d'observations nouvelles sur la fuchsine, la vérification des expériences faites dans des conditions autres que les nôtres, enfin des essais sur d'autres dérivés colorés de l'aniline, pour bien montrer que, parmi les dérivés de l'aniline et des autres bases, la fuchsine n'est pas la seule qui, lorsqu'elle est chimiquement pure, ne soit pas un poison.

Expériences sur l'innocuité de la fuchsine pure et vérification des expériences faites sur ce produit.

Observation I. — L'un de nous s'est soumis personnellement à l'expérience, et pendant *seize jours* il a pris, chaque matin, une cuillerée à bouche d'un mélange renfermant de la fuchsine pure. Jamais les urines n'ont été albumineuses; elles étaient examinées chaque jour. L'observateur n'a point noté, chez lui, de troubles digestifs. La quantité de fuchsine ainsi ingérée en seize jours a été de 8 grammes.

Observation II. — Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que M. Ritter, et en opérant soit à jeun, soit quelque temps après le repas, ni M. Barbey ni nous n'avons jamais, au bout d'un quart d'heure ou bien plus longtemps après, éprouvé de sensation de brûlure ou de démangeaisons; nos oreilles ne se sont pas colorées plus que nos gencives ne se sont tuméfiées. La saveur cuivreuse qui suit l'ingestion du produit tendait à disparaître au bout de peu de temps et ne laissait dans la bouche, après une demi-heure environ, qu'une sensation d'astringence, et jamais nous n'avons eu de salivation, ni besoin de cracher.

Nous n'avons pas pu constater, après trois heures, la coloration des téguments externes, bien que depuis *neuf mois* nous ayons pris très-fréquemment de la fuchsine, et lorsque nous en prenions plusieurs jours consécutivement, nous n'avons pas eu de selles diarrhéiques, de coliques dans le courant de nos expériences. Nous n'avons également jamais pu retrouver de traces d'albumine; mais nous reviendrons spécialement sur cette question.

Nous ne cherchons nullement à expliquer cette différence d'action de la fuchsine, suivant qu'elle est ingérée par des individus ou par d'autres; nous nous sommes toujours servis dans nos recherches de fuchsine pure, provenant de la maison *Lazare-Godchaud*, de Bruxelles; ce produit a plusieurs fois été soumis à l'analyse chimique par nous et par d'autres chimistes; en nous servant des procédés les *plus exacts, en aucun cas, nous n'avons pu y déceler de traces d'arsenic*, — la matière colorante est d'ailleurs préparée, comme nous en avons acquis depuis l'assurance, au moyen de l'aniline que l'on oxyde par la nitrobenzine, en présence du fer et de l'acide chlorhydrique.

La divergence d'opinion que nous venons d'indiquer n'est pas, d'ailleurs, la seule qui existe entre nous et MM. Ritter et Feltz. Dans la même page 26 de leur brochure, nous voyons figurer une expérience dans laquelle les auteurs disent qu'à la suite de l'absorption de 2 grammes de fuchsine *les urines ne furent pas colorées* (quoique acides). Nous croyons que ce fait tient uniquement à ce que l'on n'a pas examiné les urines assez fréquemment au début de l'expérience, car jamais pareil fait ne s'est produit dans les expériences faites sur nous ou en nous servant d'animaux, que l'on agisse à jeun ou après le repas, avec de faibles quantités de matière colorante comme avec des doses élevées. De l'aveu même des auteurs, « les urines étaient exemptes d'albumine. »

Des coliques *vives* et des évacuations abondantes, phénomènes qui n'ont jamais été observés par nous, tels sont les symptômes qui font déclarer la fuchsine, même pure, un corps très-redoutable. Depuis la publication de notre brochure, d'autres travaux sur la même question viennent prouver qu'il doit y avoir là d'autres explications à donner et montrer en même temps que le chlorhydrate de rosaniline n'est pas si dangereux que l'on veut bien le soutenir.

M. le docteur Louis Hirt, étudiant les maladies des artisans, dit, dans le troisième fascicule son travail (1) : « Sur 100 individus malades par suite d'absorption de la rosaniline, il y en a 60 qui sont intoxiqués par l'arsenic et 15 seulement par l'aniline. *La fuchsine n'est dangereuse dans son application qu'à cause de l'arsenic qu'elle contient.* »

M. C. Husson, de Nancy (2), a publié de son côté une observation qui peut se résumer ainsi :

Observation III. — « 1° Avec de la fuchsine complétement exempte d'arsenic, j'ai préparé « 10 pilules contenant chacune 0gr.02 du produit. Elles ont été administrées de demi-heure « en demi-heure à un lapin âgé d'un an, qui n'a été *nullement impressionné par cette médica-* « *tion;*

« 2° 3 bols de 0gr.50 de fuchsine lui ont été alors donnés d'heure en heure. Le lapin, douze « heures après, *n'a paru ressentir aucun malaise;*

« 3° Enfin, je lui ai donné en huit heures 8 grammes de fuchsine pure : la *respiration seule* « *a paru plus précipitée;* les excréments étaient saturés de fuchsine; quarante-huit heures « après, l'animal, plein de vie, a été tué, afin de procéder à l'autopsie.

« *Autopsie.* — Tout l'appareil digestif est teint en rose violacé; l'estomac et les intestins « sont couverts de plaques roses, mais *sans lésion aucune.* La vésicule biliaire est remplie d'un « liquide rouge violacé, avec lequel on teint des échantillons de laine. La portion du foie « qui touche à la vésicule est fortement colorée.

« Le poumon est fortement congestionné, couvert de plaques rouges et brunes, dues *non* « *pas à la fuchsine*, mais à du sang extravasé, comme cela a lieu dans l'asphyxie. *C'est le seul* « *organe présentant des lésions notables.* Il cède à l'éther des traces de fuchsine.

« La vessie est remplie d'un liquide rouge vineux, fortement alcalin, faisant effervescence « avec les acides, dégageant une grande quantité d'ammoniaque sous l'action de la chaleur et « de la potasse, reprenant la teinte rouge de fuchsine sous l'influence de l'acide acétique, en « colorant alors la laine. »

De ces expériences, M. C. Husson tire les conclusions suivantes :

1° Si la fuchsine pure n'est pas un poison violent, elle n'en produit pas moins quelques phénomènes d'intoxication;

2° La vésicule biliaire est surtout l'organe d'élimination de ce produit;

3° La faible quantité qui passe dans le torrent circulatoire est transformée, en partie, en carbonate d'ammoniaque, qui est éliminé par l'urine, ainsi que la fuchsine non décomposée;

---

(1) *Annales d'hygiène publique et de salubrité*, t. XLVI, 1876, p. 254.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, octobre 1876, p. 294 et suivantes.

4° *Nous croyons pouvoir affirmer que si la fuchsine employée était chimiquement pure, il n'y aurait pas grand inconvénient à s'en servir.* Mais aujourd'hui le produit employé est arsenical, et *c'est à l'arsenic* que l'on *doit surtout attribuer les accidents qui ont été signalés.*

Nous trouvons que c'est peut-être aller un peu loin que de tirer la première conclusion; les accidents, en effet, ont été nuls pendant la vie, et les lésions retrouvées lors de l'autopsie ne sont pas dues à la fuchsine, dans le seul organe qui présentât quelque chose d'anormal, aussi sommes-nous tout à fait d'accord avec l'auteur pour dire qu'il faut surtout attribuer les accidents signalés à l'action de l'arsenic. *Comme on le voit, même à Nancy, tout le monde n'est pas d'accord.*

Cette expérience, qui n'est nullement indiquée dans les travaux de MM. Ritter et Feltz, nous permettra même de pouvoir répondre à une question qui nous est posée dans une nouvelle brochure des mêmes auteurs, et dont nous avons eu connaissance lorsque ce travail était déjà sous presse.

A la page 36 d'une Notice intitulée : *Étude expérimentale de l'action de la fuchsine sur l'organisme*, Paris, 1877, les auteurs croient pouvoir attribuer la diminution dans la densité des urines à une miction trop fréquente. Pourquoi donc l'urine devient-elle complétement incolore quelques minutes après l'absorption de la fuchsine? N'y a-t-il pas là une réduction qui se produit? L'abaissement de la température ne l'indique-t-il pas d'ailleurs suffisamment, et la formation de carbonate d'ammoniaque démontrée par M. C. Husson ne l'explique-t-elle pas assez pour que l'on ait besoin d'autres preuves?

Il nous aura suffi, croyons-nous, d'indiquer ces faits pour laisser à même de donner une explication rationnelle, d'autant plus que l'on voit l'urine se colorer et augmenter de densité aussitôt que les phénomènes de réduction commencent à disparaître. Nous n'admettrons donc pas, comme les professeurs de Nancy, que *la fuchsine s'élimine sans avoir subi de modifications dans son passage à travers l'organisme.* (Nouveau Mémoire, p. 18, ligne 16.)

Nous avons fait d'autres expériences pour démontrer que le produit incriminé n'est pas dangereux; nous allons en relater un certain nombre, sans parler de celles que nous avons pu faire sur nous, qui, depuis neuf mois, n'avons cessé, pour ainsi dire, de prendre le produit sans jamais en avoir été incommodés en quoi que ce soit.

Observation IV. — On donne à une grenouille 0gr.40 de fuchsine pure, divisée en pilules de 0gr.05, et à quinze minutes d'intervalle. L'animal est laissé à jeun : au bout de deux jours, il rend une masse stercorale volumineuse, contenant une grande partie de la matière colorante, et ne paraît nullement malade.

Observation V. — On dissout 1 gramme de fuchsine dans 10 grammes d'alcool à 90 degrés et on verse la solution dans 2 litres d'eau, puis on place une grenouille dans le liquide. Le surlendemain matin on la trouve morte.

Supposant que ce résultat devait provenir de la présence de l'alcool dans la liqueur, on a recommencé l'expérience en négligeant, cette fois, de mettre de la fuchsine dans le bocal. L'animal mourut également dans l'eau alcoolisée; de sorte qu'il ne faut pas attribuer, dans l'expérience précédente, l'insuccès à l'action toxique du produit colorant.

Observation VI. — On prend un lapin d'un an et on lui fait une incision à la peau de la cuisse, de façon à mettre à découvert le muscle long-vaste, puis on sectionne celui ci parallèlement aux fibres. Après avoir arrêté l'hémorrhagie par des lavages, on introduit dans la plaie 1 gramme de fuchsine pulvérisée, de façon à la faire absorber directement, *sans introduire le produit dissous dans la circulation veineuse*, ce qui aurait exigé l'emploi d'un dissolvant *certainement à redouter*. Les bords des muscles furent réunis, la peau recousue. L'animal n'éprouva pas de malaise, mangea chaque jour la nourriture qu'on lui donna; pendant huit jours, ses urines furent colorées en rouge, ainsi que les excréments.

Observation VII. — Nous avons laissé en expérience deux chiens d'assez petite taille pris à la fourrière de Paris, l'un griffon blanc, l'autre dit *loulou*. Il était, chaque jour, mêlé à leur

pâtée 0gr.50 de fuchsine. L'expérience a été continuée *pendant sept semaines*. Les animaux n'étaient point albuminuriques (1). L'expérience nous parut suffisamment prolongée. On pourrait nous objecter que nous aurions pu donner, pendant plus longtemps, de plus fortes doses, mais nous ferons remarquer que nous ne serions point placés dans des conditions rationnelles.

En effet, que cherchons-nous à prouver? une seule chose : c'est que le mélange au vin, dans la proportion où elle s'y trouve habituellement, quand on le remonte en couleur, d'une très-petite quantité de fuchsine, *si elle est pure*, n'a réellement aucune influence nocive sur la santé. S'ensuit-il de là que nous prenions parti pour ou contre la coloration des vins? Ceci est l'affaire des pouvoirs publics. La fuchsine retient-elle habituellement quelques-unes des bases plus ou moins toxiques qui ont servi à la fabriquer? cela est possible, mais ce n'est point, dans la fuchsine chimiquement pure, la seule dont nous nous occupons, la seule avec laquelle nous avons expérimenté. Si l'on veut discuter nos expériences, il faut se placer absolument dans les conditions où nous nous sommes placés, opérer dans des circonstances identiques, avec des substances de même provenance; aussi avons-nous eu bien soin d'indiquer la provenance de ces substances.

De tous ces faits, les expériences ayant toujours été exécutées avec le plus grand soin, on peut donc certainement conclure que la fuchsine pure n'est pas plus dangereuse quand elle est absorbée par les voies digestives que quand elle pénètre dans la circulation. Nous sommes donc amenés à rejeter complétement les conclusions de MM. Ritter et Feltz, puisque nous n'avons jamais pu voir se reproduire les phénomènes morbides sur lesquels ils se sont basés, et que, d'un autre côté, après plusieurs mois d'expérimentation, on ne pourra plus alléguer, *nous le pensons du moins*, que nous n'avons pas prolongé nos essais pendant assez de temps. Quant à l'examen des urines, il a toujours été fait, même sur nos animaux, lorsque cela était possible.

Une des expériences qui a le plus attiré notre attention dans le travail de MM. Ritter et Feltz, c'est celle dans laquelle les savants de Nancy, voulant se mettre à l'abri des reproches qu'on pouvait leur adresser du choix de fuchsine impure pour faire leurs recherches, ont recommencé l'expérience en employant de la fuchsine pure. Quel pouvait être surtout le but des auteurs? démontrer que les accidents avaient bien pour cause l'absorption de la matière colorante! Or, parmi ces accidents, le seul important était l'*albuminurie*, qui dénotait une altération du rein, et que l'on pouvait d'ailleurs constater, comme ils l'ont fait après sur des chiens (lesquels, par parenthèse, ont eu leurs urines *colorées en rouge* avec 0gr.60 du produit), en observant au microscope la présence de cylindres granulo-graisseux. C'était donc la production de l'albuminurie qu'il fallait démontrer! Qu'ont fait les expérimentateurs? *Ils ont suspendu l'expérience avant qu'il y ait eu apparition d'albumine dans les urines.* On peut se reporter à la page 27, ligne 6, de leur Mémoire. Cela ne pouvait rien prouver, et les savants de Nancy l'ont tellement bien compris, qu'ils ont *supprimé ce détail* dans la relation qu'ils font dans leur second travail de cette même expérience. (Voir le nouveau Mémoire, p. 32, ligne 12.)

Non-seulement nous n'avons jamais vu la fuchsine produire de l'albuminurie, et nous pouvons dire que des centaines d'essais d'urine ont été faits, mais nous continuerons à maintenir ce principe que, dans certains cas d'albuminurie, l'administration d'une petite quantité de chlorhydrate de rosaniline peut faire disparaître l'albumine.

Nous avons répeté les expériences de MM. Ritter et Feltz, en prenant de la fuchsine arsenicale à la dose de 0gr.40 continuée pendant plusieurs jours, et nous n'avons pu retrouver d'albumine; mais comme nous voulions voir, en outre, si le composé n'était pas à même

(1) Nous avons souligné la durée de cette expérience pour qu'il ne puisse plus se reproduire d'erreur typographique, comme il en existe dans le dernier travail de MM. Feltz et Ritter, car dans la page 35 de leur Mémoire, en lisant nos expériences, on peut les croire toutes d'une durée très-courte en effet; toutes ne sont pas dans les mêmes conditions, et les lecteurs pourront en juger en se reportant notamment à la page 15 de notre brochure (troisième édition). Mais comme nous concluons actuellement sur des expériences continuées pendant plusieurs mois, nous n'avons plus à craindre de semblables reproches.

d'agir seulement par l'arsenic qu'il pouvait contenir, nous avons institué l'expérience suivante, qui a également fourni un résultat négatif.

Observation VIII. — On fait prendre au sujet qui nous avait déjà prêté son concours dans nos travaux, d'abord un granule d'acide arsénieux à 0gr.001, puis on continue la dose jusqu'à 4 granules, en augmentant d'un chaque jour, puis on prend 4 granules en une fois et pendant deux jours, puis 6 granules pendant deux jours, puis 8 pendant le même temps. Il ne s'est manifesté aucun désordre ; mais nous devons ajouter qu'une certaine tolérance pouvait être admise ici, le sujet ayant suivi antérieurement, il y a plusieurs mois, un traitement arsenical pour l'affection dont il était atteint; malgré cela, il ne s'est pas montré d'albumine dans l'urine.

Nous voulons, au contraire, montrer que l'albumine peut disparaître, ainsi que nous l'avions dit lors de la publication de notre premier travail (1), par suite de l'administration de la fuchsine pure. Soixante-sept jours après le début de nos expériences sur la fuchsine, M. Barbey, qui n'en prenait point alors, avait vu survenir de l'œdème, avait éprouvé des battements de cœur, et nous avions alors constaté l'apparition d'albumine dans l'urine ; celle-ci avait disparu à la suite de l'administration de 0gr.05 de fuchsine.

Un accident analogue s'est reproduit, comme on pourra le voir dans les expériences faites sur le violet de méthylaniline, et cette fois encore l'albumine a disparu le lendemain au moyen du même traitement. De son côté, M. Feltz (ne pas confondre avec notre honorable contradicteur de Nancy) a obtenu des résultats analogues, car nous lisons dans le *Moniteur thérapeutique* (2) l'observation suivante : « M. Feltz a complété ce dernier point des recherches de MM. Bergeron et Cloüet, et chez un homme âgé de cinquante-huit ans et albuminurique, il a donné 0gr.05 de fuchsine pure en un jour et 0gr.10 le lendemain. — L'albumine disparut complétement des urines et la proportion de phosphate dans ce liquide fut considérablement augmentée. » Mais nous donnons ci-après une observation qui nous a été transmise par le docteur Périquet, de Beuzeville (Eure), et qui prouve à la fois non-seulement que la fuchsine est inoffensive quand elle est pure, mais qu'en outre elle agit bien comme agent thérapeutique. Nous adresserons ici nos sincères remerciements à M. Périquet, que nous n'avons pas l'avantage de connaître, et qui a été appelé à instituer ce traitement à la suite de la lecture de notre Note.

Observation IX. — Chez une jeune fille de neuf ans, on constate l'existence d'une maladie de Bright, avec anasarque tantôt généralisée, tantôt limitée à la face, ainsi que la présence de l'albumine en très-forte quantité. Quelques gouttes d'acide azotique faisaient prendre le liquide en gelée, et le dosage de l'albumine permit d'en fixer la proportion au chiffre énorme de 20 grammes par litre. Des traitements divers avaient été institués sans résultat : le régime lacté, le chlorure de sodium, le fer, la digitale, le quinquina, l'arsenic, etc. On administra alors à la petite malade 0gr.10 de fuchsine pure par jour et en deux fois, puis, au bout de sept jours, voyant que la proportion d'albumine avait diminué de 4 grammes par litre, on porta la dose du médicament à 0gr.20, que l'on continua pendant dix jours : on n'avait plus que 14 grammes d'albumine par litre. On donne 0gr.30 pendant dix autres jours, et l'amélioration continue. On fait prendre 0gr.40 de fuchsine, l'albumine disparaît de plus en plus; *mais la quantité de celle-ci augmente aussitôt, dès qu'on interrompt le traitement.*

Ainsi, voilà une jeune enfant qui, en trois semaines environ, a pris 5gr.70 de fuchsine, qui continue tous les jours à en prendre 0gr.30, et cela depuis plus de deux mois, et qui voit disparaître tous les accidents inquietants dont elle était atteinte, par l'administration d'un corps que l'on veut faire passer pour des plus dangereux. Plus de 20 grammes de fuchsine ont été pris par elle. (Novembre 1876.)

Après la relation d'un fait comme celui-là, on comprendra que nous n'insistions pas pour accumuler les preuves en faveur de notre opinion. Nous maintiendrons donc que : la fuch-

(1) *Note sur l'innocuité absolue de la fuchsine pure*, troisième édition, p. 13.

(2) Numéro du 6 novembre 1876, et extrait de la *Gazette hebdomadaire.*

sine ne provoque pas l'albuminurie, mais qu'au contraire, administrée à des individus atteints de cette maladie, elle *peut*, dans certains cas, faire cesser les accidents ou tout au moins en atténuer considérablement la gravité;

Qu'en outre la fuchsine pure est inoffensive. Si c'était d'ailleurs un composé dangereux, les nombreux ouvriers qui travaillent à la fabrication de ce produit devraient chaque jour présenter des accidents; or, nous savons pertinemment qu'il n'en est absolument rien, ou que, s'ils éprouvent des accidents, ceux-ci sont dus à de tout autres causes.

La fuchsine pure est donc réellement inoffensive, et nous rejetons absolument, pour notre part, les dires de MM. Feltz et Ritter, lorsqu'ils prétendent que « la fuchsine, d'après ceux qui l'innocentent le plus, détermine des nausées, des vomissements, le prurit de la bouche (ptyalisme), des diarrhées, embarras gastriques, lourdeurs de tête. » (P. 39, *Étude expérimentale de l'action de la fuchsine sur l'organisme.*)

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

Nouvelle méthode de synthèse au moyen de l'acide formique naissant.

Par MM. K. Reimer et Ferd. Tiemann.

M. Reimer avait observé que, par l'action du chloroforme sur une dissolution fortement alcaline de phénol, on obtenait de l'aldéhyde salicylique, et qu'un résidu aldéhydique $(CO.H)'$ pouvait être introduit de la même manière dans d'autres phénols, suivant l'équation typique :

$$C^6H^5ONa + 3NaOH + CHCl^3 = C^7H^5O^2Na + 3NaCl + 2H^2O.$$

M. Reimer s'est ensuite associé avec M. Tiemann pour poursuivre en commun l'étude de cette réaction si intéressante. En répétant l'expérience sur une plus grande échelle et aussi en étudiant d'autres phénols, les auteurs ont reconnu que la réaction n'est pas aussi simple qu'elle paraît à première vue; mais que, par l'action du chloroforme sur un phénol quelconque, il se forme généralement deux isomères.

ACTION DU CHLOROFORME SUR LE PHÉNOL ORDINAIRE

Si l'on ajoute 15 parties de chloroforme, en agitant continuellement, à une dissolution, chauffée à 50-60°, de 10 parties de phénol et 20 parties d'hydrate de soude dans 30-35 parties d'eau, une vive réaction a lieu immédiatement. Le liquide, coloré au commencement en jaune clair, passe au violet bleuâtre ou rougeâtre, puis à la fin au rouge foncé. La température s'élève considérablement et on est obligé d'adapter au ballon un réfrigérant ascendant pour empêcher que le chloroforme ne s'échappe. On achève la réaction en faisant bouillir pendant une demi-heure, on distille une petite quantité de chloroforme inattaqué, et on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dilué, jusqu'à réaction fortement acide; il se précipite alors une huile rougeâtre, présentant distinctement l'odeur de l'aldéhyde salicylique. On chauffe le liquide de nouveau à l'ébullition et, en injectant un courant de vapeur, on fait distiller l'aldéhyde salicylique et le phénol inattaqué, qu'on sépare en agitant leur dissolution éthérée avec du sulfite acide de soude qui dissout l'aldéhyde. Il reste alors dans la cornue un liquide coloré en jaune rougeâtre et une résine rouge foncé, qui se solidifie à froid. On filtre à chaud, à travers un filtre mouillé, pour séparer la résine de la dissolution. En agitant la dissolution avec l'éther, celui-ci en retire un corps cristallisant en aiguilles jaunes ou rougeâtres, groupées concentriquement. Elles sont solubles dans l'eau à froid, plus solubles encore à chaud, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Une dissolution de sulfite acide de soude enlève ce corps entièrement à sa solution éthérée, sans former cepen-

dant de combinaison peu soluble. Par cristallisation dans l'eau chaude on l'obtient aisément en aiguilles parfaitement blanches; sa dissolution aqueuse est colorée par le chlorure de fer faiblement en violet. Par les agents oxydants, plus facilement encore par fusion avec la potasse, à une température pas trop élevés, il est transformé en acide paroxybenzoïque.

Toutes ces propriétés, ainsi que l'analyse élémentaire, le caractérisent comme aldéhyde paroxybenzoïque, corps découvert il y a peu de temps par M. Bücking (1).

Le point de fusion de la substance absolument pure est à 115-116 degrés; elle a une odeur agréable, aromatique faible, mais bien caractéristique. Cette réaction a beaucoup d'analogie avec celle par laquelle M. Kolbe a obtenu l'acide salicylique et l'acide paroxybenzoïque, l'action de l'acide carbonique à température élevée sur les phénates alcalins; mais tandis que dans ce dernier cas on obtient de l'acide salicylique ou paroxybenzoïque, selon qu'on emploie du phénate de soude ou de potasse, dans la réaction du chloroforme sur le phénol la nature de l'alcali paraît n'avoir aucune influence sur les produits de la réaction; ils dépendent bien plutôt de la température et de la concentration des dissolutions.

La résine paraît être de l'acide rosolique (2).

Les auteurs ont étendu leurs expériences sur un grand nombre d'autres phénols et ils ont trouvé que, généralement, il se forme deux dérivée aldéhydiques isomères. Il n'y a d'exception que dans le cas des dérivés bisubstitués, où le groupe substituant occupe la position para, ou des dérivés trisubstitués où les deux groupes substituants occupent les deux positions ortho. Dans ces circonstances, il se forme ou bien un seulement des deux dérivés possibles, ou bien le groupe substituant qui s'opposait à l'entrée du résidu aldéhydique est éliminé et remplacé par celui-ci.

L'étude approfondie des dérivés carboxylés du phénol, des acides oxybenzoïques semblait avant tout offrir de l'intérêt; c'est donc à elle que les auteurs se sont d'abord attachés.

ACTION DU CHLOROFORME SUR L'ACIDE SALICYLIQUE.

14 parties d'acide salicylique pur, 25 parties d'hydrate de soude dissoutes dans 50 parties d'eau, furent chauffées avec 15 parties de chloroforme pendant cinq à six heures au réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction fut dissous dans 6-8 parties d'eau et de l'acide chlorhydrique ajouté jusqu'à réaction fortement acide. Il se produisit un précipité jaune; on reprit le tout par l'éther, qui remit immédiatement le précipité en solution. On distilla une partie de l'éther, puis on agita avec une dissolution de sulfite acide de soude, qui lui enleva la plus grande partie de la substance qu'il avait dissoute, en ne laissant que de l'acide salicylique inattaqué et des impuretés résineuses.

La dissolution de sulfite fut décomposée ensuite par l'acide sulfurique étendu qui y produisit un abondant précipité cristallin qui fut recueilli sur un filtre, lavé à l'eau froide, puis recristallisé dans l'eau chaude. On obtient ainsi de longues aiguilles déliées, fondant à 248-249 degrés, presque insolubles dans l'eau froide et le chloroforme, peu solubles dans l'eau bouillante et l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool bouillant et l'éther. La dissolution aqueuse n'est pas colorée par la soude caustique, mais colorée par le chlorure de fer en cerise foncé.

Chauffé avec précaution, ce corps se sublime, en subissant cependant un commencement de décomposition.

Il décompose les carbonates alcalins avec effervescence et forme avec le sulfite acide de soude une combinaison soluble, qu'on n'obtient cristallisée qu'en employant des dissolutions concentrées.

Il a donc à la fois les caractères d'un acide et d'une aldéhyde, et on peut le regarder comme formé par l'entrée d'un groupe aldéhyde $(CO.H)'$ dans l'acide salicylique à la place d'un atome d'hydrogène. L'analyse confirme cette prévision en donnant des chiffres concordant avec la formule $C^8H^6O^4$. La réaction se passe donc suivant l'équation suivante :

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 527.

(2) Voir Liebermann et Schwarzer. *Moniteur scientifique*, 1877, p. 59.

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{array}{l}-ONa\\-COONa\end{array}\right\}}_{\text{Salicylate de soude.}} + CHCl^3 + 3\,NaOH = \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}-COH\\-ONa\\-COONa\end{array}\right\}}_{\text{Aldehydosalicylate de soude.}} + 3\,NaCl + 2\,H^2O.$$

Il s'agissait de déterminer quelle position le groupe aldéhyde $(COH)'$ occupait vis-à-vis du groupe hydroxyle pour être entièrement fixé sur la constitution du nouveau corps. Pour cela il suffisait d'éliminer le groupe CO^2; on devait retomber sur une des trois aldéhydes oxybenzoïques connues. En effet, en distillant le sel monocalcique de l'acide aldéhydosalicylique avec un équivalent de chaux caustique mélangé avec 3 ou 4 parties de sable, on obtint une huile cristallisant au bout de quelques minutes. En la dissolvant dans l'éther et la délivrant, au moyen du sulfite acide de soude, d'une petite quantité de phénol formé simultanément, on obtint de l'aldéhyde paroxybenzoïque pure fondant à 115-116 degrés.

$$\underbrace{\left(C^6H^3\left\{\begin{array}{l}-COH\\-OH\\-COO\end{array}\right.\right)^2 Ca}_{\text{Aldéhydosalicylate de chaux.}} + Ca(OH)^2 = \underbrace{2\,C^6H^4\left\{\begin{array}{l}-COH\\-OH\end{array}\right\}}_{\text{Aldéhxde paroxybenzoïque.}} + 2\,CaCO^3.$$

L'acide est donc de l'acide *paraldéhydosalicylique;* le groupe OH étant considéré comme occupant la position 1 dans la molécule, COOH est en 2, et COH en 4.

Les eaux-mères d'où l'acide paraldéhydosalicylique avait été précipité furent reprises par l'éther qui, par évaporation, abandonna une masse cristalline blanche contenant, à côté d'un peu de cet acide, un autre corps plus soluble. Par des cristallisations répétées, on l'obtint en belles aiguilles blanches enchevêtrées, fondant à 166 degrés et se sublimant lorsqu'on les chauffait avec précaution un peu plus haut. Sa dissolution aqueuse se colore par la soude en jaune, par le chlorure de fer en cerise moins foncé cependant que l'autre. Comme celui-ci, il décompose les carbonates avec effervescence et forme une combinaison très-soluble avec le sulfite acide de soude. L'analyse constata son isomérie avec l'acide précédent. Distillé comme celui-ci, avec de la chaux caustique, il fournit de l'aldéhyde salicylique. On est donc fondé à le considérer comme *acide orthoaldéhydosalicylique*; OH étant en 1, COOH est en 2 et COH en 6.

L'action du chloroforme sur l'acide salicylique est donc tout à fait analogue à celle qu'il exerce sur le phénol; il se forme à la fois un dérivé de l'ortho et de la para-série. Le chloroforme; l'acide formique naissant, agissent sur le phénol comme les autres acides (1).

ACTION DU CHLOROFORME SUR L'ACIDE PAROXYBENZOIQUE

14 parties d'acide paroxybenzoïque, 25 parties d'hydrate de soude dissoutes dans 50 parties d'eau, furent chauffées avec 15 parties de chloroforme pendant huit à neuf heures au réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction, étendu de cinq à six fois son poids d'eau, fut traité par l'acide chlorhydrique, puis repris par l'éther. La dissolution éthérée fut agitée ensuite avec une solution concentrée de sulfite acide de soude pour séparer le nouveau corps de l'acide paroxybenzoïque inattaqué et d'un peu de résine amorphe; le sulfite fut décomposé ensuite par l'acide sulfurique étendu et l'acide sulfureux chassé entièrement au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Un composé, cristallisé en aiguilles grisâtres, se sépara alors et fut séparé après refroidissement complet des eaux-mères. Recristallisé à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, il se présenta sous forme de prismes jaunâtres, enchevêtrés, fondant à 243-244 degrés et se sublimant un peu au-dessus de leur point de fusion en belles aiguilles blanches effilées. Il est peu soluble dans le chloroforme et l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse est colorée par la soude caustique en jaune, par le chlorure de fer en rouge brique. Il décompose le carbonate de soude avec effervescence et forme avec le sulfite acide de soude une combinaison

(1) Comparer le *Moniteur scientifique*, 1876, p. 823.

qu'on n'a pas encore isolée à l'état solide. Ses propriétés et l'analyse élémentaire le caractérisent comme acide aldéhydoxybenzoïque :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} - COH \\ - OH \\ - COOH \end{array} \right. ;$$

son sel monocalcique fournissant, par distillation avec de la chaux, de l'aldéhyde salicylique, on peut le regarder comme *acide orthoaldéhydoparoxybenzoïque;* OH en 1, COOH en 4, COH en 2.

Dans les eaux-mères, il y avait en outre de petites quantités du même acide de l'*aldéhyde paroxybenzoïque* qu'on en retira en saturant incomplétement par le carbonate de soude et reprenant par l'éther.

Sa formation s'explique par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} - COONa \\ - ONa \end{array} \right\}}_{\text{Parabenzoate de soude.}} + CHCl^3 + 4\,NaOH = \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ ONa \end{array} \right\}}_{\text{Aldéhyde paroxybenzoïque.}} + Na^2CO^3 + 3\,NaCl + 2\,H^2O.$$

Cette réaction est analogue à la préparation des aldéhydes par distillation sèche des sels calciques des acides avec du formiate de calcium. Dans l'action du chloroforme sur l'acide paroxybenzoïque on n'obtient donc qu'un seul acide aldéhydique et, à côté de celui-ci, de l'aldéhyde paroxybenzoïque formée par élimination du carboxyle et remplacement de celui-ci par le groupe aldéhydique $(COH)'$.

Sur l'action du tétrachlorure de carbone en dissolution alcaline sur le phénol (formation d'acide salicylique et paroxybenzoïque).

Par MM. K. Reimer et Ferd. Tiemann.

Le chloroforme, le méthane trichloré, réagissant en dissolution alcaline sur le phénol, donne, comme on l'a vu, les aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque; si le tétrachlorure de carbone, le méthane tétrachloré, était capable de réagir dans les mêmes circonstances, on devait s'attendre à la production d'acides oxycarboniques du benzol. L'essai a confirmé ces prévisions.

28 parties d'hydrate de soude, ou 36 parties d'hydrate de potasse, furent dissoutes dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, puis additionnées d'une quantité d'alcool suffisante pour que le chlorure de carbone n'y produisît plus de trouble. On ajouta alors 10 parties de phénol cristallisé et 17 parties de chlorure de carbone et on chauffa le mélange pendant deux à trois jours à 100 degrés. Du chlorure de sodium ou de potassium se sépara en abondance et le liquide se colora en rouge clair. Le produit de la réaction fut étendu de 10 fois son poids d'eau, l'alcool et le chlorure de carbone inattaqué chassés au bain-marie, la dissolution filtrée pour la séparer d'un peu de résine et acidulée fortement à l'acide chlorhydrique. Le phénol inattaqué fut ensuite éliminé au moyen d'un courant de vapeur d'eau et la solution restante reprise par l'éther qui, après évaporation, abandonna une masse cristalline colorée en rouge. Traitant celle-ci à plusieurs reprises par le chloroforme, on obtint comme résidu de l'acide paroxybenzoïque, tandis que la dissolution contenait de l'acide salicylique; il ne s'était point formé d'acide métoxybenzoïque.

Cette réaction s'explique d'après l'équation :

$$C^6H^5ONa + CCl^4 + 5\,NaOH = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} - COONa \\ - ONa \end{array} \right\} + 4\,NaCl + 3\,H^2O.$$

La nature de l'alcali employé, soude ou potasse, ne paraît pas avoir d'influence sur les quantités relatives des deux acides.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1285.)

Sur la constitution des composés de la série coniférylique et vanillique.

Par MM. Ferd. Tiemann et Benno Mendelsohn.

M. Tiemann avait démontré, il y a quelque temps (1), que les composés de la série coniférylique et vanillique se rattachaient tous à un acide protocatéchique monométhylé :

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}-\ OH\\-\ OCH^5\\-\ COOH\end{array}\right.$$

mais il n'avait encore pu déterminer lequel des deux groupes méthoxyle ou hydroxyle occupait la position para vis-à-vis du carboxyle. La réaction décrite dans le Mémoire de MM. Tiemann et Reimer permettait de résoudre cette question d'une manière extrêmement simple. Si l'acide vanillique était un acide paroxybenzoïque métoxyméthylé :

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}-\ OH & (1)\\-\ OCH^3 & (3)\\-\ COOH & (4)\end{array}\right.$$

on devait obtenir, par l'action du chloroforme, un seul acide aldéhydique à côté de vanilline (aldéhyde protocatéchique monométhyle); si, au contraire, c'était un acide métoxybenzoïque paroxyméthylé :

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}-\ OH & (1)\\-\ OCH^3 & (6)\\-\ COOH & (3)\end{array}\right.$$

on devait trouver deux acides aldéhydiques isomères. Ces acides offraient en même temps de l'intérêt parce qu'ils devaient être en relation étroite avec les produits d'oxydation de la narcotine décrits par MM. Beckett et Alder Wright. Les auteurs, en conséquence, ont entrepris leur étude.

ACTION DU CHLOROFORME SUR L'ACIDE VANILLIQUE

1 molécule d'acide vanillique, 5 molécules d'hydrate de soude dissoutes dans deux fois leur poids d'eau et 1 molécule de chloroforme furent chauffées pendant cinq à six heures au réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction fut dissous dans 5 à 8 fois son poids d'eau et additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction fortement acide. Un précipité peu soluble se sépara. La dissolution filtrée au bout de quelques heures fut reprise par l'éther; la solution éthérée concentrée, puis traitée par le sulfite acide de soude, qui lui enleva toute sa matière solide à l'exception d'un peu d'acide vanillique inaltéré. La dissolution de sulfite, décomposée par l'acide sulfurique et reprise de nouveau par l'éther, abandonna de la vanilline presque pure, qu'on délivra facilement d'une petite quantité d'une matière peu soluble (l'acide aldéhydo-vanillique, décrit plus bas). La vanilline a pris naissance au moyen de l'acide vanillique d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}-COONa\\-OCH^3\\-ONa\end{array}\right\}}_{\text{Vanillate de soude.}}+4NaOH+CH^3Cl=\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}-COH\\-OCH^3\\-ONa\end{array}\right\}}_{\text{Vanilline.}}+3NaCl+Na^2CO^3+2H^2O.$$

Le précipité peu soluble mentionné ci-dessus fut dissous dans l'éther et traité par une dissolution de sulfite acide de soude, qui ne laissa dans l'éther qu'une certaine quantité d'acide vanillique. La dissolution de sulfite, décomposée par l'acide sulfurique, puis traitée par l'éther, abandonna à celui-ci un corps cristallisant en aiguilles effilées d'un éclat soyeux, de couleur jaune pâle, fondant à 221-222 degrés, dont l'analyse conduisit à la formule $C^9H^8O^3$

(1) *Moniteur scientifique*, octobre 1876, p. 1059.

et qui, d'après son mode de formation et ses propriétés, doit être considéré comme *acide aldéhydovanillique,* produit d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}-COONa\\-OCH^3\\-ONa\end{matrix}\right\}}_{\text{Vanillate de soude.}} + NaOH + CHCl^3 = \underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}-COONa\\-OCH^3\\-ONa\\-COH\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldéhydovanillate de soude.}} + 3\,NaCl + 2\,H^2O.$$

Ce corps est très-soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante; il possède des propriétés acides et, comme on le voit, se combine au sulfite acide de soude; avec la soude caustique il donne une dissolution jaune et sa solution aqueuse est colorée par le perchlorure de fer en rouge violet, réactions caractéristiques pour les dérivés de l'aldéhyde salicylique.

La formation d'un seul acide aldéhydique et de vanilline, au moyen de l'acide vanillique démontre la justesse de la première des deux hypothèses énoncées plus haut : l'acide vanillique est de l'acide paroxybenzoïque métoxyméthylé.

La production de vanilline à côté d'un isomère, par l'action du chloroforme sur le guaïcol :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OCH^3\ (2)\end{matrix}\right.,$$

observée par M. Tiemann et Reimer, confirme cette manière de voir.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1278.)

Sur le chlorhydrate de glycosamine.

Par M. Georges Ledderhose.

En faisant bouillir pendant une demi-heure au bain de sable de la chitine pure avec l'acide chlorhydrique pur et concentré, l'auteur a obtenu une cristallisation brillante mélangée de masses noires amorphes; par recristallisation dans l'eau bouillante et élimination des impuretés au moyen de l'alcool absolu, il a obtenu les cristaux à l'état de pureté. Traitant la chitine par l'acide chlorhydrique et l'étain il a obtenu les mêmes cristaux et évité la formation des masses noires; le rendement était d'environ 40 pour 100 du poids de la chitine. L'analyse de la substance conduisit à la formule $C^6H^{14}O^5Az\,.\,HCl$. L'auteur la considère comme le chlorhydrate de glycosamine, d'une base dérivant du glycose par remplacement d'un hydroxyle par le groupe amide : $COH\,.\,(CH\,.\,OH)^4AzH^2\,.\,HCl$. Ce corps se présente en cristaux incolores, brillants, d'un goût sucré prononcé; il est très-soluble dans l'eau, très-peu dans l'alcool; sa dissolution a une réaction sensiblement acide. Les alcalis le décomposent, même à une douce chaleur, en formant une masse brune amorphe. En présence d'un peu d'acide chlorhydrique étendu, sa dissolution se laisse évaporer sans décomposition. Le chlorhydrate de glycosamine donne, avec la soude caustique et quelques gouttes de sulfate de cuivre, une dissolution d'un beau bleu foncé; en chauffant doucement, du sous-oxyde de cuivre se sépare en abondance; il réduit également le nitrate d'argent à chaud. Avec la levûre de bière, il semble pouvoir entrer directement en fermentation. La glycosamine libre est difficile à préparer à l'état de pureté ; sa dissolution se décompose à l'évaporation en se colorant en brun. Elle a une réaction alcaline et possède des propriétés basiques.

L'auteur continue ses recherches.

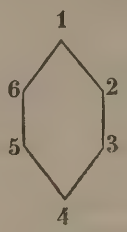
(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1200.)

Sur le noyau benzolique de M. Méhay.

Par M. Noelting.

Dans le dernier numéro du *Moniteur scientifique*, page 96, M. Méhay propose pour le noyau benzolique une formule dans laquelle il considère chaque atome de carbone comme relié par

une affinité à chacun des deux atomes voisins et par la troisième à l'atome directement opposé : ainsi 1 serait lié à 4; 2 à 5; 3 à 6 :



Cette formule, à cause de son aspect symétrique, peut à première vue paraître assez plausible; elle est cependant inadmissible, parce qu'elle n'explique pas l'isomérie des dérivés bisubstitués de la benzine. Ces corps sont, en effet, presque tous connus sous trois modifications isomériques (1), et la formule de M. Méhay n'admet la possibilité que de deux; en effet :

$$1.2 = 1.6 = 14$$
$$1.3 = 1.5.$$

Cette formule n'est d'ailleurs pas nouvelle, elle a été proposée en 1867 par M. Claus (2), réfutée ultérieurement par M. Kékulé et retirée par M. Claus lui-même. Le Mémoire de M. Claus, assez peu connu, aura sans doute échappé à M. Méhay.

Les objections que M. Méhay fait contre la formule de M. Kékulé sont certainement fondées, et M. Kékulé en a lui-même senti la gravité; cependant, pour le moment, il serait difficile de trouver une autre formule s'adaptant mieux aux faits connus, à moins, toutefois, de donner la préférence au prisme de M. Ladenburg. Le mieux est certainement de représenter le noyau benzolique par un simple hexagone, sans faire aucune hypothèse sur la structure intérieure, image adoptée par beaucoup de chimistes et recommandée aussi par M. Méhay (3).

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraison de janvier, p. 31.

Les engrais de potasse.

Par le docteur A. Frank, à Stassfurt.

Nous avons déjà dit, dans un précédent article, que la mise en œuvre des sels de potasse donne lieu à certains produits intermédiaires qui, par leur forme et par leur composition, sont éminemment propres à être employés comme engrais, — les Américains disent *fertilizer*, matière fertilisante, qui augmente la fertitité du sol.

En effet, la terre, pour être exploitée avec avantage, a besoin d'être amendée par deux sortes de substances : les unes servant directement à l'alimentation des plantes par les éléments nutritifs qu'elles renferment, telles sont les matières organiques et les cendres végétales, les autres pouvant améliorer l'état physique du sol; soit qu'en rendant la couche végétative plus meuble et plus pulvérulente, elles augmentent son degré d'hygroscopicité et sa résistance à une évaporation trop rapide, soit qu'elles augmentent dans le sol l'absorption des

---

(1) Comparez *Moniteur scientifique*, 1876, p. 824.
(2) *Theorelische Betrachlungen*, etc., Fribourg, 1867.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 87.

principes nutritifs en les faisant pénétrer, mieux que cela ne se fait par les moyens mécaniques, dans des couches plus profondes (1).

Or, les produits secondaires de la fabrication de la potasse étaient formés précisément par un mélange de divers éléments qui, sous beaucoup de rapports, remplissaient ce double but; aussi leur usage comme engrais s'est-il rapidement répandu.

Différant en cela des sels d'extraction bruts, la carnallite et la kaïnite, cet engrais ne renfermait que très-peu de chlorure de magnésium nuisible au développement des plantes; son chlorure ou son sulfate de potassium offrait un élément nutritif direct; son sulfate de magnésium était un moyen de fixation d'ammoniaque très-supérieur, en raison de sa grande solubilité, au plâtre qui, depuis longtemps déjà, est employé dans ce but dans la pratique; enfin, il renfermait du chlorure de sodium, par l'effet duquel les substances nutritives fixées par le terreau pouvaient être rendues accessibles aussi au sous-sol des terrains cultivés et préserver ainsi celui-ci de l'épuisement que faisait craindre l'intensité de l'exploitation.

Une circonstance fort heureuse, et qui a contribué pour beaucoup à l'adoption de l'engrais potassique, ce fut que, vers cette époque, — il y a quelque vingt ans, beacoup de cultivateurs praticiens commencèrent à apprécier comme ils le méritent les enseignements et les exhortations de Liebig. — Comme dans tout le domaine de la chimie agricole, Liebig a aussi, dans cette partie speciale, frayé des routes et posé des fondements; et, lorsque l'industrie prit possession du domaine ouvert par lui, elle y trouva tout préparé, tout prévu et n'avait plus qu'à exécuter ce que l'esprit du grand maître avait conçu.

Ce n'est pas ici la place d'établir l'importance des sels de potasse pour la culture des plantes; ce serait empiéter sur le domaine spécial de la chimie agricole et de l'économie rurale. Cependant, à titre d'exemples qui montrent combien une théorie juste et une pratique rationnelle se prêtent un mutuel secours, nous mettrons en relief deux cultures différentes qui forment à peu près les deux extrêmes de l'exploitation agricole, et qui cependant se rencontrent en ce point, si longtemps combattu et si tardivement compris : l'épuisement du sol.

Je choisis à cet effet une des cultures les plus énergiques, celle de la betterave à sucre, et la culture par combustion des marais et bruyères, qui est très-superficielle et presque nomade, pour nous servir de l'expression très-juste du professeur Wicke.

Déjà, dans la première édition de sa *Chimie agricole*, Liebig avertissait que, en raison des grandes quantités d'alcali qu'elle enlève au sol et qu'elle en éloigne définitivement sous forme de mélasse ou de charbon des vinasses (mélange salin obtenu par évaporation et carbonisation des vinasses, et formé principalement par du carbonate et du chlorure de potassium), la culture de la betterave devait amener peu à peu l'appauvrissement et l'épuisement des terrains, et que cette destruction des matières minérales nécessaires à la betterave mettait en question l'avenir de la culture de cette plante.

A cette époque, les gisements salins de Stassfurt n'étaient pas encore découverts, et les théories de Liebig étaient d'autant moins prises en considération qu'une grande partie des champs de betteraves n'étant cultivés que depuis peu d'années, une rétrogradation des récoltes ne s'y faisait pas encore sentir, et que, d'un autre côté, une plus grande profondeur donnée à la couche de terreau et la recente introduction du guano compensaient en partie les pertes d'alcalis régulièrement subies par les terrains et empêchaient leur épuisement d'être aussi rapide.

Peu à peu, cependant, se produisirent des phénomènes qui obligèrent les cultivateurs « praticiens » à prêter plus d'attention aux idées de Liebig, « ce théoricien » qui n'avait

(1) Le résultat le plus considérable qui ait été obtenu avec la charrue est évidemment celui des environs de Magdebourg, où la profondeur des sillons est de 40 centimètres. Les couches situées au-dessous ne sont pas labourées; elles ne sont pas, par conséquent, mélangées avec de l'engrais ni exposées à l'air, ce qui y augmenterait la quantité des matières minérales solubles, et c'est précisément dans ces couches profondes que les plantes de labour et les herbes fourragères aux longues racines, la betterave à sucre, les turneps, le trèfle, la luzerne, l'esparsette, envoient leurs racines et leurs radicelles pour y puiser de la nourriture et de l'humidité.

peut-être jamais vu un champ de betteraves et qui, sûrement, n'entendait rien ni au semis, ni au labourage, ni à l'arrachage.

On commençait à ne pouvoir plus semer des betteraves tous les deux ans et encore moins toutes les années, comme cela se faisait dans les premiers temps; car les récoltes rétrogradaient en qualité et en quantité; les insectes, les champignons et autres parasites nuisibles maltraitaient beaucoup plus les plantes devenues moins résistantes par suite de l'insuffisance de leur alimentation et de leur développement; même les betteraves les plus intactes étaient plus pauvres en sucre; elles étaient devenues, en outre, plus altérables, car elles pourrissaient rapidement dans les silos.

Les analyses des cendres de ces betteraves pourrissant facilement y constataient une proportion de sucre plus faible que dans l'état normal, et c'est ainsi qu'on se décida, non sans hésitation pourtant, à faire l'épreuve des engrais de potasse.

Les premiers essais furent faits sur les champs d'expérience des fabriques de J. Brume, à Waldau, et de Treutler-Schertzer, à Neuhof, près Liegnitz; le succès fut tel que, dès l'année suivante, ces engrais furent employés en grande quantité. On avait craint que les terrains ne fussent endommagés par les composés chlorés; ces craintes ne tardèrent pas à disparaître. L'engrais potassique s'acquit rapidement une place à côté des engrais azotés ou phosphatés (guano, farine d'os, superphosphate), jusqu'alors exclusivement employés, car on reconnut bientôt que, non-seulement il complète d'une manière rationnelle l'action du guano et des phosphates, mais encore que, par le sel marin et le sulfate de magnésium qu'il renferme, il favorise la dissolution des phosphates et empêche la volatilisation de l'ammoniaque libre.

Que les engrais potassiques ne puissent remplacer les engrais azotés et phosphatés, et que leur application doive être sans effet sur des terrains riches en phosphates ou en roche efflorescente et potassifère, ce sont là des vértés qu'il ne serait pas besoin de mentionner, n'était que quelques empiriques isolés en tirent un argument contre les engrais de potasse. Beaucoup de cultivateurs ne peuvent pas comprendre que les principes universellement vrais de la nutrition des plantes ne sauraient être appliqués à chaque terrain en particulier qu'après des expériences et des observations rigoureuses faites sur ce terrain, et que, pour le cultivateur qui calcule juste, les engrais prétendus universels sont une chose aussi chimérique que les engrais spéciaux, que malheureusement on entend encore trop souvent préconiser.

Pendant que nous signalons des erreurs, nous pouvons mentionner aussi la grande discussion soulevée à propos des engrais de potasse et où l'on attribnait la supériorité soit aux composés chlorés, soit aux sulfates; des expériences et des études comparatives rigoureuses ont démontré que l'influence nuisible reprochée aux chlorures n'existe pas (1), que les chlorures et les sulfates sont absorbés et décomposés de la même manière dans le sol, et que, pour le cultivateur, s'ils peuvent présenter une différence, ce ne peut être qu'au point de vue des frais auxquels ils peuvent être amenés sur son champ.

Dans ces dernières années, on a employé précisément, avec un grand succès, le chorure de potassium pur, en mélange avec du salpêtre du Chili et du superphosphate, pour l'amendement direct des betteraves, tandis que, dans les cas où ils doivent profiter aussi aux blés qui précèdent la betterave, on fait usage de préférence des engrais potassiques faibles, renfermant beaucoup de sel marin et de sulfate de magnésium.

Quoi qu'il en soit, le résultat des expériences recueillies, pendant ces dix dernières années, dans la culture des betteraves, nous montre que cette culture, ainsi que l'industrie sucrière dont elle est la base, sont désormais garanties contre la catastrophe qu'on pouvait encore craindre il y a quelques années comme conséquence de la diminution des alcalis dans le sol, et qu'elles sont parfaitement approvisionnées en vue du développement considérable qu'elles sont appelées à prendre par suite de la dépression que la suppression de l'esclavage à Cuba ne peut manquer de faire subir à la production de la canne à sucre.

---

(1) Nobbe et Sieger. *Ueber Wachstum der Pflauzen in wasserigen Lœsungen.* (Sur le développement des plantes dans les solutions aqueuses). Landw. *Versuchstationen*, t. V, p. 116, t. VI, p. 19 et 108. Frank. *Versuchstationen*, t. VIII, p. 45.

Le blé étant de plus en plus fourni à l'Europe par les contrées lointaines de l'Orient et de l'Occident, par la Russie et la Californie, l'avantage de la culture indigène de cette denrée diminuera dans la même mesure; et, pour lutter contre la concurrence étrangère, les cultivateurs se verront dans la nécessité de soumettre leurs terrains à une culture intense et de cultiver des plantes commerciales afin d'établir une dépendance entre l'agriculture et l'industrie.

Mais pour cela il importe beaucoup de conserver au pays les bras dont il aura alors besoin, et de s'opposer au courant d'émigration qui se dirige encore toujours vers le Nouveau-Monde, en créant dans la patrie même des perspectives de travail lucratif capables de retenir la population. Or, il y a une source de bien-être pour des centaines de mille d'individus dans l'exploitation des vastes marais et bruyères qui n'existent pas seulement le long de la côte de la mer du Nord, depuis la Hollande jusqu'au Juttland, d'où elles pénètrent profondément dans le continent, mais qui couvrent aussi, dans l'intérieur de l'Allemagne, des espaces considérables dans les régions plates comme dans les contrées montagneuses, hautes et moyennes.

Ces marais et bruyères, situées le long de la côte de la mer du Nord, sont, comme on sait, le siége principal de l'agriculture spéciale, connue sous le nom de *culture par combustion* ou *écobuage*.

« Chaque année, après les premières journées sèches du printemps, on voit s'élever lentement, du côté de l'occident, un brouillard blanc, gris jaunâtre, qui, hôte importun pour tous, accablant pour plusieurs, s'étend peu à peu comme un voile sur la contrée tout entière. Le soleil est obscurci; la couleur verte des bois et des champs prend un ton fauve, une odeur de fumée abominable se répand dans l'air; la poitrine est oppressée, l'âme est accablée de tristesse (1). »

Le paysan considère cette vapeur épaisse comme vénéneuse et lui impute, à tort, la chute des fleurs des arbres fruitiers. Il croit que « la fumée des hauteurs » (*Haarrauch de* « *Hœhenrauch* ») empêche l'orage longtemps désiré et finalement apparu, de répandre sur les moissons les bienfaits de la pluie, et, sur ce point, la science semble lui donner raison.

C'est le Hanovre qui souffre le plus de ce phénomène du ciel allemand, bien qu'assez souvent le vent pousse le brouillard suffocant jusqu'à la Vistule et même jusqu'aux Alpes.

« Orages décomposés » était autrefois la réponse lorsqu'on demandait d'où provenait ce brouillard. Aujourd'hui nous savons mieux quelle est son origine. Ce n'est pas du ciel qu'il descend, c'est de la terre, au contraire, qu'il monte vers le ciel. Son foyer principal se trouve dans les vastes marais du duché d'Aremberg-Meppen, du bas comté de Bentheim, d'une partie de la Frise orientale et de l'Oldenbourg; tous ces pays sont encore complétement ignorés par beaucoup d'Allemands; ce coin du monde est pourtant fort intéressant (2). » L'incinération de ces marécages, ainsi que toute l'industrie qui s'y rattache, sont des opérations fort simples. « Un pot d'amadou et une paire de bras vigoureux suffisent, » dit un dicton local qui se trouve vérifié; Toute la végétation est détruite par le feu; il ne reste plus qu'une plaine de sable, nue et désolée, qui rappelle au paysan, jusqu'alors insoucieux, qu'on n'agit pas impunément contre les lois de la nature.

Pour exploiter un marais par l'écobuage, on le dessèche au moyen de canaux, on pioche en automne la couche superficielle, et, après qu'elle a été gercée par l'hiver et desséchée par le soleil du printemps, on y met le feu, vers le milieu de mai, de telle façon que, si le temps est favorable, la combustion dure jusqu'à la mi-juin. — Dans la seule Frise orientale, il brûle, pendant ce temps, 8 à 10,000 hectares de marécages, et l'on conçoit quelles masses de fumée il doit s'en répandre dans l'air. Quand la combustion est achevée, on sème immédiatement après du sarrasin dans la cendre encore chaude; la première récolte, consistant en paille et graines, est suivie d'une seconde, puis d'une troisième et d'une quatrième, et la culture est continuée ainsi, sans l'emploi d'ancun engrais (3), tant qu'elle couvre les frais de

(1) Comparer l'appendice de cet article.

(2) Quatrième rapport du Comité de secours pour les colons dans le duché Arenberg-Meppen.

(3) Le bétail est rarement bien tenu dans ces colonies des marais, et l'on n'a que fort peu de fumier pour les champs.

l'exploitation. Au bout de six ou huit ans au plus, le sol est complétement épuisé; il lui faut alors au moins vingt ans de repos (jachère) pour donner de nouveau du gazon, c'est-à dire pour former une nouvelle couche végétative au moyen des rares substances minérales solubles qui se trouvent encore dans le sous-sol. Si le terrain ainsi régénéré est brûlé à son tour, trente années et plus seront nécessaires pour le ranimer. Le marécage perd ainsi de plus en plus sa vigueur et sa fertilité, qui finissent par disparaître entièrement quand toutes les matières minérales ont été enlevées par les récoltes et toutes les substances humiques détruites par le feu. Alors les plaines vertes sont remplacées par un sable de bruyère aride incapable de végétation, et qui, comme les dunes sur les bords de la mer, est chassé en tous sens par le vent.

Le maraîcher se transporte plus loin jusqu'à ce qu'il ne trouve plus de terrains cultivables par l'écobouage; alors, si l'infirmité ou la maladie n'ont pas brisé prématurément ses forces et ne l'ont pas conduit à l'hospice, il tourne le dos au pays, et s'en va soit dans les riches colonies maraîchères de la Hollande, soit au delà des mers, chercher les moyens d'une existence moins pénible.

Dans toutes ces localités marécageuses, et malgré leur population peu dense de 1,000 à 13,000 âmes par lieue carrée, le nombre des habitants va toujours en diminuant. — De 1864 à 1867, il y a eu une diminution de 1.85 pour 100, et ceux qui restent deviennent de plus en plus pauvres, car le bétail, ce signe le plus certain de la richesse agricole, y devient très-rare. Cet état de misère et de famine chronique existe sur des portions de pays d'une étendue énorme, car, d'après Griesbach, le marais de Bourtang seul mesure 56 lieues carrées; ceux du Meppen et de Bentsheim, 23 lieues carrées; ceux de la Frise orientale, 36 lieues carrées.

Il va sans dire que les gouvernements et des particuliers se sont souvent occupés de cet état de choses et ont cherché à y porter remède; mais de nombreuses difficultés se sont présentées soit de la part de la population rendue inerte par la misère, soit par suite de la situation précaire de l'Allemagne jusqu'en 1866.

Le plan de couper la tourbe des marais de la Frise et de les canaliser, comme cela s'est fait avec tant de succès en Hollande, exigeait beaucoup de temps et des ressources considérables dont ne pouvait guère disposer l'ancien gouvernement du Hanovre; ce plan rencontrait d'ailleurs des difficultés dans l'absence de grandes villes et de localités industrielles voisines pour y vendre la tourbe et pour en rapporter du fumier provenant des rues, etc., circonstances auxquelles la culture hollandaise doit principalement sa prospérité. Si, malgré cela, on est parvenu à trouver une solution de ce difficile problème, on en est redevable, en premier lieu, aux recherches de Liebig, Nægeli et Zeller. (1), et ensuite l'honneur en revient aux efforts persévérants de deux praticiens, MM. Rimpau sur Cunrau et W. Peters, à Osnabruck.

Liebig, Nægeli et Zeller avaient démontré que la tourbe, lorsqu'elle a été pourvue par absorption des matières minérales qui lui manquent, constitue une terre excellente, même pour les plantes dont la culture est la plus exigeante, telles que le tabac, le haricot, etc. Ces travaux, purement théoriques, mais exécutés avec une grande précision, ont été transportés, de la manière la plus ingénieuse, par M. Rimpau dans la pratique de la grande culture. Les plaines marécageuses, employées dans ce but par M. Rimpau, sont formées par des couches plates de terre de 1 mètre à $1^{m}.6$ de profondeur, reposant sur un sous-sol sablonneux. Une analyse de ces terrains a montré qu'à l'état sec ils renferment :

---

(1) Liebig. *Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*, 8 Auflage, t. III, p. 3 et suivantes. — On trouvera d'autres détails sur la culture des marais, etc., dans la revue spéciale consacrée à cette culture, et rédigée par W. Peters, à Osnabruck. — W. Peters. *Les bruyères dans le nord de l'Allemagne. Hanovre, Carl-Meyer* (en allemand). — W. Wicke. *La bruyère, ses habitants et sa culture.* Gottingue. — G. A. Venema, *Die Hooge Veenen en het Veenbranden.* Harlem. A. C. Krasemann. — W. Peters. *Zusammenstellung einiger Erfahrungen und Ansichten über Beseitigung des Hohenrauches. Osnabruck.* — W. Peters. *Die moderne Moohrcultur.* Osnabruck, 1873. E. Marcard. *Ueber die Canalistrung der Hochmoore Osnabruch.* — D'excellents travaux et recherches sur ce sujet se trouvent dans le *Journal d'agriculture*, publié par le professeur W. Henneberg, Gottingue; ainsi que dans le *Journal de la Compagnie centrale de la province de Saxe*, 1874, n^os 2 et 3; dans les publications de la Société danoise des bruyères, et dans les publications agricoles allemandes du professeur Van Bemelen, à Leyde.

Eau à 140° centigrades	13.87
Matière organique (perte de grillage)	62.60
Matière minérale, cendre pure	23.53
	100.00

Dans la matière organique il y avait :

Azote	2.15

Dans les 23.52 de matières minérales, il y avait :

Insolubles dens l'acide chlorhydrique	13.33
Solubles dans l'acide chlorhydrique	10.20

Parmi ces dernières :

Chaux	3.580
Potasse	0.085
Acide phosphorique	0.272

Malgré la proportion d'azote très-élevée (1), qui est plusieurs fois supérieure non-seulement à celle des meilleurs terrains, mais même à celle du fumier d'écurie, et bien que l'acide phosphorique fût en quantité parfaitement suffisante, ces marais étaient à peu près stériles, parce qu'ils renfermaient trop peu de potasse et de magnésie.

Par l'écobuage, il aurait été possible de concentrer assez la potasse contenue dans le sol pour obtenir pendant quelques années quelques maigres récoltes, mais après une exploitation de courte durée, il aurait toujours fallu laisser le marais en friche pendant de longues années et finalement le détruire aussi complétement que dans la Frise. Il est à peine besoin de dire que, par l'écobuage, on n'aurait pas tiré des grandes quantités d'azote du marécage l'utilité dont elles sont susceptibles.

Rimpau, dans sa méthode de cultiver les marais, commence par corriger la constitution physique du sol, en le desséchant au moyen d'un système de canaux profonds et en le recouvrant d'une couche de 10 centimètres d'épaisseur de sable retiré de ces canaux.

On obtient ainsi : 1° la condensation du sol; 2° une diminution de son pouvoir rayonnant, ce qui empêche la congélation ordinairement fréquente des plantes; 3° enfin, le retrait du terrain qui a lieu après le dessèchement, et qui le rend presque imperméable à l'eau, à l'air.

Au point de vue chimique, l'établissement des canaux agit à la manière d'une combustion à la température ordinaire; dans le marais rendu accessible à l'action de l'air, il s'effectue une oxydation énergique; tous les acides du sol marécageux, acide humique, ulmique, apocrénique, sont brûlés et transformés en acide carbonique; l'azote, qui, en partie, s'y trouve également sous une forme insoluble et, par suite, inutilisable à la nutrition des végétaux, est oxydé et transformé lentement en azotates; de sorte que ce terrain froid et humide qui n'avait aucune valeur, est changé en une terre tendre et chaude qui égale le terreau de la meilleure qualité.

Sur les terrains ainsi améliorés, Rimpau étend un engrais abondant formé par les sels de potasse et de magnésie des mines de Stassfurt, puis il y plante des végétaux divers; mais le labourage et le semis ne se font que dans la mince couche du sable superficiel.

Dans ce sable, qui donne à l'analyse :

Matière minérale insoluble dans l'acide chlorhydrique chaud	98.145
— soluble —	0.915
Eau	0.390
Perte de grillage (matière organique)	0.550

et qui, par conséquent, peut être considéré comme stérile, les jeunes plantes poussent leur premier germe et leurs premières racines à l'aide des aliments emmagasinés dans la graine,

(1) D'après les tableaux de Wolff, 100 parties de fumier d'écurie contiennent 24.6 de matière organique, dont 0.45 d'azote. Il existe d'ailleurs un grand nombre de marais dans lesquels la proportion d'azote et d'acide phosphorique est beaucoup plus élevée que dans ceux de Cunrau. Voyez entre autres les analyses de Nessler dans le *Jakresbericht für Agriculturchemie* (Annales de chimie agricole), 1870, 1871.

et quand les racines sont parvenues à un certain degré de développement, elles s'enfoncent dans les couches situées au-dessous du sable où elles puisent les matières nutritives qui y sont répandues en abondance, et donnent aux plantes une croissance luxuriante. Par cette manière de procéder, un marais, qui produisait à peine assez d'herbe acide pour nourrir le bétail pendant les quelques mois d'été, les seuls pendant lesquels il était accessible, un tel marais a été transformé par M. Rimpau en un terrain qui, au point de vue du rapport, rivalise avec les contrées les plus bénies de la terre; de fortes bandes plantées de colza, de sénevé, de pois, de froment, d'orge, de navets, de trèfle, s'étendent déjà sur un espace de 750 hectares, tandis que des terrains nouveaux se couvrent constamment de cette culture.

Rimpau avait donc confirmé d'une manière bien convaincante les investigations de Liebig pour rendre utilisables des terrains marécageux par une observation exacte des besoins physiques et chimiques; il ne manqua point de gens, comme toujours, qui, ne pouvant pas nier les résultats obtenus, les déclarèrent possibles seulement dans les conditions particulières des terrains de Cunrau, et il a fallu l'activité infatigable de M. Peters, secrétaire de la Société agricole du duché d'Arenberg-Meppen, pour que l'engraissement par les sels de potasse et la culture par ensablement fussent peu à peu introduits aussi dans les districts où, malgré tous les dommages qu'il cause, l'écobuage dévastateur s'était encore maintenu.

Par les expériences faites à son instigation, Peters démontra que, même sur des marécages presque complétement brûlés, l'engrais potassique donne encore des moissons plus abondantes et plus sûres que l'écobuage; que la culture par endiguement, lorsque le drainage est suffisant, est exécutable et lucratif aussi dans les marécages élevés, et que, par conséquent, il suffirait qu'on exécutât, dans les provinces marécageuses, les travaux de drainage dont est saisi actuellement le gouvernement prussien, pour ouvrir ces terres à la culture et à l'industrie plus rapidement même que cela ne pourrait se faire par le système hollandais. La meilleure preuve en est que les Hollandais eux-mêmes adoptent maintenant pour les marais la méthode Rimpau, et qu'à Princepeel, par exemple, on dépense actuellement un demi million de florins pour endiguer, à la manière de Rimpau, 12,000 hectares de marécage.

Nous devons, enfin, mentionner aussi avec reconnaissance les efforts par lesquels la Société pour la suppression de la combustion des marais, sous la direction pleine de zèle de M. Lammers, réagit contre ce mode d'agriculture nuisible.

Voilà donc encore une graine que la science a semée sans but pratique direct, et qui, cultivée avec application et intelligence, est devenue un grand arbre utile; et quand un jour les vastes marais et les déserts inhabités seront devenus le siége d'une population nombreuse et aisée, quand les marécages sombres seront remplacés par des champs riants chargés d'abondantes moissons, quand la « fumée des hauteurs » n'y cachera plus le soleil aux hommes, alors on voudra difficilement croire qu'il y avait un temps où l'incendie des marais avait trouvé des défenseurs qui le disaient nécessaire et légitime.

Le lecteur favorable pardonnera à l'auteur de s'être arrêté un peu plus longtemps sur une question à laquelle il a, dès ses premiers commencements, voué le plus vif intérêt; cela lui permettra d'être d'autant plus bref sur l'application des engrais potassiques dans les cultures intermédiaires aux deux cultures extrêmes qu'il a considérées. La potasse étant un élément des cendres de toutes les plantes cultivées, est pour la culture de toutes un adjuvant nécessaire; quant à la forme sous laquelle on doit l'employer, s'il faut préférer le fumier d'écurie, la cendre de bois, les balayures des chaussées, le feldspath, la vase des rivières ou les sels potassiques de Stassfurt, cette question n'est pas du ressort de la science, elle appartient aux calculs de l'économie rurale. Toutefois, c'est un grand avantage pour l'agriculture, là où elle n'a pas actuellement à sa disposition d'autres sources de potasse, de pouvoir en trouver des quantités inépuisables dans les mines de Stassfurt et de Kalusz. Les cultivateurs le reconnaissent, car ce qui le prouve, c'est la consommation de plus en plus grande des sels de potasse, non-seulement en Europe, mais aussi dans les pays agricoles du Nouveau-Monde. De même que des îles de Guano et des nitrières du Pérou et du Chili, de la baie de Mejilanes et des îles Sombrero et Baker, des navires apportent aux champs européens du guano et des phosphates, de même les sels de potasse de Stassfurt partent maintenant pour les plantations de café de Ceylan et du Brésil, pour les champs de tabac de la Havane et de la Louisiane,

pour les champs de trèfle et de maïs des États-Unis de l'Amérique du Nord, ainsi que pour les plantations de coton des États du Sud. Il est intéressant aussi, au point de vue social et politique, que, depuis la suppression de l'esclavage, l'emploi des engrais artificiels dans les États du Sud a augmenté dans une proportion énorme. Auparavant, les planteurs pouvaient se contenter d'une culture superficielle et même, quand un champ avait cessé de produire suffisamment, ils pouvaient transporter les ouvriers dans d'autres domaines; mais, après l'émancipation des nègres, les champs ne pouvaient être cultivés que là où l'on pouvait trouver des travailleurs libres; il en est résulté une culture plus énergique et pourvue de tous les moyens que fournit la science. Il faut mentionner, enfin, comme très-dignes d'intérêt, les tentatives d'employer les engrais de potasse dans la sylviculture, notamment dans les jardins botaniques et les forêts de chênes blancs. L'académie forestière royale de Neustad-Eberswalde a exposé les premiers résultats de ces expériences à l'exposition de Vienne.

Nous bornerons là ce que nous avons à dire sur les engrais de potasse employés directement. Nous ajouterons que l'industrie potassique de Stassfurt a été aussi d'une grande utilité pour l'agriculture d'une manière indirecte; d'abord elle a rendu à l'agriculture les grandes masses de sulfate d'ammoniaque qui, auparavant, étaient employées en quelque sorte inutilement dans la fabrication d'alun; grâce aux bas prix des sels de potasse, on fabrique maintenant presque exclusivement de l'alun de potasse; la production du nitre du Chili, corps important aussi pour l'agriculture, a pris des proportions énormes, depuis que la plus grande partie du nitrate de potasse, consommé dans le monde, se prépare avec du chlorure de potassium et du nitrate de soude; en même temps l'augmentation et le perfectionnement de la production du nitre ont eu pour conséquence un abaissement correspondant de son prix (1).

Or, le sulfate d'ammoniaque et le nitre du Chili sont, avec le guano du Pérou, pour l'agriculture, les engrais azotés les plus essentiels qu'elle puisse trouver dans le commerce, et même lorsque les dépôts péruviens seront épuisés, ces sels probablement les remplaceront, puisque aujourd'hui déjà ils sont devenus les régulateurs des prix du guano pour le gouvernement péruvien qui a le monopole de cet engrais. — La fabrication de la potasse à bon marché au moyen des sels potassiques mettra aussi, il est permis de l'espérer, un frein à la dévastation des forêts que l'on faisait servir à cet effet, ce qui sera d'une grande utilité pour l'agriculture et pour le climat. Nous voyons ainsi que la science, l'industrie et le commerce, unissent leurs efforts pour faire de ces mines, découvertes il n'y a pas encore vingt ans, une source de bien être général.

APPENDICE

En parlant des sels de potassium et de leur emploi comme engrais, l'auteur a été amené à s'occuper de la culture par combustion des marécages et de son fâcheux compagnon, le brouillard sec, appelé par les colons fumée des hauteurs. A cette occasion, il a cité la Société de Brême, qui méritera les sympathies de tous ceux qui ont eu l'occasion de connaître ce brouillard des marais. Espérons que la Société ne tardera pas à atteindre son but et que la partie occidentale de la plaine allemande sera bientôt débarrassée de ce fléau. Il n'est pas besoin de dire que ce n'est pas là une pure question d'agrément. Ce qui cause du malaise à l'homme bien portant, fait de l'homme maladif un malade, et empire l'état de celui qui l'est déjà.

---

(1) L'exportation de nitre du Chili s'est élevée, d'après le docteur Langbein (dans *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 294), depuis 1860 jusqu'à 1872, de 1.380.000 quintaux à 4.300.000 quintaux. (Comparer l'article de Geiger dans ce rapport.) A part les quantités relativement insignifiantes employées à la préparation d'acide nitrique et autres usages industriels, la plus grande partie du nitre sodique sert à la fabrication du nitrate de potasse pour l'agriculture, au moyen du chlorure de potassium de Hassfur apparu sur le marché depuis 1861.

En 1860, le nitrate de potasse de Ceylan coûtait à Londres de 50 à 55 francs le quintal; dès 1864, le gouvernement anglais se vit forcé de lever entièrement la taxe d'exportation du nitre du Chili qui avait existé jusqu'alors et qui était de 8 fr. 50 par quintal, et aujourd'hui le nitrate de potasse est coté à Londres 27 fr. 50 le quintal.

L'éditeur de ce rapport a, dans ces derniers temps, eu souvent l'occasion de recueillir des notices sur la fumée des marais; parmi ces dernières se trouvent des observations, au point de vue que nous venons de toucher en dernier lieu, contenues dans une lettre de M. Hofmann, frère du rapporteur, et que celui-ci ne croit pas devoir retenir par devant soi. » Un des hôtes les plus désagréables qui visitent au printemps notre pays de Westphalie est sans contredit la fumée des hauteurs. A peine les orages de neige et les pluies du mois d'avril sont-ils passés, à peine le printemps a-t-il commencé à se montrer avec ses belles journées sereines, qui nous promettent quelque compensation pour l'interminable hiver, que, déjà, au milieu du beau temps le plus calme et d'une température de 25 à 27° centigrades, dans l'après-midi, ordinairement, le vent saute brusquement du sud ou sud-est au nord-ouest, et que, bientôt après, l'odorat sensible est frappé par l'odeur de charbon de la fumée des hauteurs; souvent quelques minutes après ce changement, le ciel s'assombrit, l'azur disparaît, et le soleil apparaît comme une sphère rouge de sang planant au-dessus de l'horizon. Si la fumée devient plus épaisse, le soleil disparaît complétement, la nature est couverte d'un linceul, la chaleur du matin a disparu, le froid et un vent nord-ouest forcent les gens à se réfugier dans les habitations, mais le brouillard les y poursuit, et l'on n'entend partout que ces paroles de désespoir, le *haarrauch*, l'affreux *haarrauch!* »

Cette fumée est tellement détestée et maudite dans ce pays, qu'en 1866, l'annexion du Hanovre y fut saluée avec une joie universelle, parce qu'on était fermement convaincu que l'énergique gouvernement prussien ne souffrirait pas plus longtemps que pour quelques milliers de brûleurs de marais qui y ont intérêt, des millions de sujets prussiens soient menacés dans leur existence.

Si quelques individus voulaient, dans la ville ou à la campagne, exercer une industrie par suite de laquelle tout le pays serait pendant des semaines et des mois, rempli de nuages de fumée, on trouverait tout simple qu'on leur défendît l'exercice de cette industrie. Mais, disent les défenseurs de l'écobuage, car, chose incroyable, il s'en trouve quelques-uns même ici, les brûleurs ont un droit traditionnel, et tant qu'un dommage direct causé par la fumée des hauteurs à la végétation ne pourra être démontré, on ne pourra leur défendre cette culture, Démontrer un dommage *direct* causé à la végétation serait difficile, car si la récolte de tel ou tel produit est mauvaise, elle est due à beaucoup d'autres circonstances encore dont il faut tenir compte. Mais on ne saurait mettre en doute qu'en privant les végétaux de la chaleur solaire qui, comme on sait, est indispensable à leur croissance, on leur nuit pour longtemps, en outre que le brouillard sec n'est nullement favorable au développement des fleurs.

Quant au préjudice que la fumée des hauteurs cause aux hommes surtout à ceux qui sont souffrants, nous autres, médecins, avons malheureusement tous les jours l'occasion de le voir. Toute personne malade de la poitrine, qu'elle souffre d'un simple catarrhe pulmonaire ou d'une longue maladie chronique du poumon, voit avec effroi l'approche de la fumée des hauteurs. La respiration devient pénible, il survient une toux irritante et de la douleur, le malade s'enferme presque hermétiquement dans sa chambre, mais la fumée qui pénètre partout l'y rejoint, et il est forcé de payer son tribut au fléau.

Comme le haarrauch s'accompagne toujours d'un abaissement considérable de la température, souvent de 8° centigrades, et comme dans les matinées qui sont plus chaudes on est plus légèrement vêtu, cela occasionne très-fréquemment des refroidissements, des rhumes et des fièvres rhumatismales.

La fumée n'est pas assez intense ici pour causer des ophthalmies; mais des hommes qui ont voyagé dans cette contrée à l'époque de l'écobuage assurent que les maladies des yeux y règnent presque universellement et qu'elles ne guérissent que lorsque cette période est passée.

Fer. — Fonte, fer forgé, acier, leur préparation et leurs propriétés.

Par le docteur Adolphe Gurlt, de Bonn.

Conformément au programme adopté pour ces Comptes-rendus, l'auteur de ce Mémoire se propose moins de décrire les produits du traitement des minerais de fer, présentés à l'Expo-

sition de Vienne, que de passer sommairement en revue, en notant spécialement ce qui concerne la chimie, les progrès accomplis par la métallurgie du fer et de l'acier, pendant les dix ou quatorze dernières années. Ce travail peut donc être considéré comme un complément des comptes-rendus de l'Exposition publiés jusqu'à ce jour sur le fer. Nous citerons particulièrement :

1° Le rapport officiel de la Commission centrale du royaume allemand. Premier fascicule, groupe I, exploitation des mines et métallurgie, par le docteur Serls (1) « Berghauptmann » à Breslau et par le docteur C. Stölzel, professeur à Munich. Braunschweig, 1874, Friedriek Vieweg et fils ;

2° Le rapport officiel de l'Exposition, par la direction centrale. Groupe I, sections II et III, la Métallurgie, par Franz Kupelwieser, professeur de docimasie et de métallurgie à la Bergakademie (2) » de Leoben. Vienne, 1873;

3° Le fer à l'Exposition universelle de Vienne, en 1873. Rapport au ministère des finances de Hongrie, von Anton Kerpely, Bergrath (3), professeur ordinaire de sidérurgie et d'exploitation des mines de fer à l'Académie hongroise des montagnes et des forêts de Schemnitz. Schemnitz, 1873, August Joerges.

Le présent Mémoire se divise en trois parties indiquées par la nature du sujet. Elles concernent la fonte, le fer forgé et l'acier. L'espace nous étant ménagé, il est évident que ce Mémoire ne peut être complet. Il ne contient que les indications les plus importantes condensées dans un cercle étroit. Nous avons indiqué la bibliographie.

I. — Fonte.

L'industrie de la fonte pendant les dernières dizaines d'années de ce siècle a fait des progrès énormes, tant sous le rapport de la quantité que sous celui de la qualité de ce produit. La plus grande partie de ces progrès est due sans conteste à ce que le travail des hauts-fourneaux s'opère maintenant d'après des méthodes rationnelles, fondées sur des principes rigoureusement scientifiques, tandis qu'autrefois l'empirisme y avait la plus large part. Ce qui a principalement contribué à ce résultat, c'est la connaissance exacte de la composition chimique des matériaux à mettre en œuvre et des produits de la fusion; aussi commencerons-nous tout d'abord par jeter un coup d'œil sur les plus importantes des nouvelles méthodes de dosage; nous en reproduirons les traits principaux pour donner dans son ensemble l'image du développement rationnel de l'industrie du fer et de l'acier. Nous décrirons ensuite les progrès spécialement métallurgiques, c'est-à-dire ceux qui concernent la connaissance des minerais, les appareils de fusion, la conduite des hauts-fourneaux, les propriétés et la constitution de la fonte et enfin l'affinage.

MÉTHODES DE DOSAGE

Si la chimie industrielle attache en général une grande importance à ce que les méthodes de dosage dont elle se sert pour contrôler et pour diriger la marche de grandes opérations fournissent dans le laps de temps le plus court possible un résultat utile, ne fût-il même qu'approximatif, comme il est souvent, cette exigence est particulièrement impérieuse, lorsqu'il s'agit de préparer en grand du fer ou de l'acier, car la conduite défectueuse des opérations entraîne rapidement des pertes financières. Aussi le métallurgiste se trouve-t-il souvent forcé d'employer, en même temps que les méthodes analytiques exactes, des procédés applicables uniquement à des cas spéciaux. Suffisamment exacts pour l'industrie, ces procédés, témoin les essais colorimétriques et ceux qui se font au moyen de liqueurs titrées, fournissent parfois des résultats étrangers à la précision des recherches scientifiques; cependant leur

---

(1) Littéralement « chef de montagne ».
(2) Littéralement « Académie de montagne »; correspond à peu près à « École des mines ».
(3) Littéralement « conseiller de montagne ».

utilité industrielle nous fait un devoir d'en tenir compte, au moment de passer en revue les méthodes de dosage qui se sont plus ou moins acclimatées dans les laboratoire spéciaux, et qui ont plus ou moins fait leurs preuves.

Dosage du fer. — Pour le dosage de ce métal, les procédés consistant dans l'usage des liqueurs titrées sont presque les seuls qui se soient généralisés. Oxyder une solution de protoxyde de fer au moyen de permanganate de potassium : tel est le principe de celui des procédés de ce genre le plus généralement usité. Pour fixer le titre de la solution de permanganate de potassium, on se sert du sulfate double d'oxydule de fer et d'ammoniaque, qui a été proposé par Mohr. Ce sel s'altère très-difficilement. Son emploi est bien plus avantageux que celui de l'acide oxalique.

Plus tard Mohr (1) a proposé trois méthodes, savoir : titrer le perchlorure de fer par le protochlorure d'étain à l'ébullition, en ajoutant quelques gouttes de sulfocyanure de potassium, comme indicateur; 2° titrer de même entre 50 et 60° centigrades, la solution d'amidon et l'iodure de potassium faisant cette fois fonction d'indicateurs; 3° titrer par l'hyposulfite de soude, même température, mêmes indicateurs. Mohr a donné la préférence à cette dernière méthode, parce que la solution d'hyposulfite de soude se conserve bien mieux que la solution de protochlorure d'étain; cependant K. List (2) la rejette complétement, comme inexacte.

Une méthode proposée par R. Espenschied (3), pour déterminer le titre d'une solution de caméléon, repose sur la décomposition du permanganate de potassium par l'iodure de même métal, décomposition qui s'effectue conformément à la formule suivante :

$$KMnO^4 + 5KI + 8HCl = MnCl^2 + 5I + 6KCl + 4H^2O$$

Dosage du manganèse. — V. Eggertz (4) a indiqué une méthode pour le dosage du manganèse dans le fer et dans les minerais de fer, qui donne, selon lui, d'excellents résultats et qui consiste à précipiter le métal de sa solution, à l'état d'hydrate de peroxyde à 50° centigrades, au moyen du brome.

Th. Rowan (5) dissout le manganèse dans l'acide chlorhydrique, il l'oxyde par le chlorate de potasse; il fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore et il concentre fortement; il sature ensuite la solution soigneusement avec du carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'elle paraisse rouge-sang foncé, sans précipiter encore de carbonate de protoxyde de fer. Il étend ensuite la solution et il précipite le fer à l'état d'acétate basique de peroxyde, au moyen d'acétate de sodium concentré; il fait bouillir pendant vingt minutes et il filtre. La ligueur filtrée est alors traitée par le chlore, à 37° centigrades, jusqu'à ce qu'elle répande une faible odeur; elle est abandonnée pendant six heures, dans un endroit chaud, jusqu'à ce que tout le peroyde de manganèse soit précipité; s'est-il formé de l'acide manganique, on le réduit en ajoutant un peu d'alcool; on filtre enfin le précipité et on le pèse à l'état de MnO^2.

Dosage du soufre. — Pour doser rapidement le soufre dans la fonte, V. Eggertz (6) a recours à un procédé colorimétrique : pendant la dissolution dans l'acide sulfurique étendu, une feuille d'argent plongée dans le liquide prend une coloration plus ou moins foncée, variable du violet faible au brun.

J. Nicklès (7) dissout le fer et l'acier dans le brome, pour empêcher le dégagement de gaz; il transforme le soufre en acide sulfurique et le dose en cet état.

---

(1) Mohr. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLIV, p 434; *Chemisches Central-Blatt*, 1860, p. 76.

(2) List. *Bericht über die Kœnigliche Provincial-Gewerbeschule zu Hagen* (*Programm*), 1860, p. 7.

(3) Espenschied. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 255; *Chemisches Central-Blatt*, 1860 p. 702.

(4) Eggertz. *Berg-und-Hüttenmœnnische-Zeitung*, 1867, p. 371; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 12.

(5) Rowan. *Engineering*, juin 1870, p. 455; *Chemisches Central-Blatt*, 1870, p. 592.

(6) Eggertz. *Berg-und Hüttenmœnnische-Zeitung*, 1862, nos 10, 11; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIV, p. 186.

(7) Nicklès. *Comptes-rendus*, t. LV, p. 503; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIV, p. 279.

K. Meineke (1) dissout la fonte ou l'acier dans le perchlorure de cuivre, il oxyde le résidu par l'acide nitrique et le chlorate de potassium, il évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique, il dissout de nouveau dans l'eau et dose à l'état de sulfate de baryum.

Dosage du phosphore. — Meineke commence par opérer comme dans la méthode précédente; de la dernière liqueur filtrée, il précipite par l'ammoniaque le peroxyde de fer et l'acide phosphorique, il dissout de nouveau le précipité dans l'acide nitrique et titre l'acide phosphorique au moyen d'une solution molybdique.

J. Spiller (2) sépare le phosphore de la fonte et de l'acier, en précipitant de la solution froide le sesquioxyde de fer et tout l'acide phosphorique, par addition de sesquicarbonate d'ammonium en solution aqueuse, jusqu'à ce que le précipité, d'abord rouge, présente une coloration bleu verdâtre, provenant du carbonate de protoxyde de fer. On filtre le précipité, on le dissout de nouveau et l'on dose l'acide phosphorique.

Dosage du silicium. — Il est vraisemblable qu'il y a dans la fonte deux modifications de silicium comme de carbone; ces deux modifications se comportent différemment lorsqu'on dissout la fonte dans les acides.

Pour empêcher le dégagement de l'hydrogène silicié, V. Eggertz (3) dissout la fonte pulvérisée, dans le brome ou dans l'iode, il oxyde le résidu, il le fait bouillir avec une solution de soude, puis il précipite l'acide silicique par l'acide chlorhydrique et il le pèse. On ne remarque pas de dégagement de gaz, pendant la dissolution de la fonte.

Boussingault (4) dose le silicium dans le fer et dans l'acier, de la manière suivante : La matière est placée dans une nacelle de platine et celle-ci est portée dans le moufle d'un fourneau à coupellation où elle est complétement oxydée, au rouge, puis elle est introduite dans un tube de platine chauffé sur une grille à gaz, pendant qu'un courant de chlore sec le traverse. Les chlorures de fer, de manganèse, de soufre et de phosphore se volatilisent, tandis que l'acide silicique et le graphite restent. Ce dernier est éliminé par combustion dans l'oxygène. Le résidu est de l'acide silicique. Il n'y a plus qu'à le peser. C'est ainsi que Boussingault trouva, dans de l'acier indien de Wootz, de 0.045 à 0.060 de silicium pour 100; dans de l'acier fondu il en trouva 0.070, 0.440, 0.09; de l'acier fondu de canon Krupp en contenait 0,440; de l'acier au tungstène 0.093; de la fonte grise et de la fonte blanche de Ria contenaient 1.40 et 0.33 pour 100 de silicium.

Dosage du carbone. — Les méthodes de dosage de ce corps, qui joue incontestablement le rôle le plus important dans la composition de la fonte et de l'acier, ont été essentiellement perfectionnées au cours de ces douze dernières années. On sait que le carbone se trouve dans la fonte sous deux modifications différentes : carbone en combinaison chimique et carbone libre, graphiloïde. Le second sort toujours du premier, par décomposition d'un carbure de fer et peut être ramené à son état primitif par fusion prolongée.

Dans les pages suivantes, nous désignerons par les lettres αC le carbone dans sa combinaison chimique et le graphite par β C.

La plus grande difficulté du dosage du carbone provient de ce que, dans la dissolution du fer ou de l'acier par les acides, il se forme toujours des hydrocarbures qui se dérobent à l'analyse. H. Hann (5) a trouvé, en effet, que, dans la dissolution de la fonte par l'acide chlorhydrique, il se forme trois hydrocarbures gazeux différents et un hydrocarbure liquide d'une odeur pénétrante; aussi le résidu ne contient-il qu'une partie du carbone qui s'y trouvait

---

(1) Meineke. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1871, p. 280.

(2) Spiller. *Journal of the Chemical Society*, t. IV, p. 148; *Chemical News*, 1866, n° 332, p. 170; *Chemisches Central-Blatt*, 1866, p. 732.

(3) Eggertz. *Berg und Hüttenmœnnische Zeitung*, 1865, p. 377; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 30.

(4) Boussingault. *Annales de chimie et de physique*, t. XXII, p. 457; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 7.

(5) Hahn. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 57; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1864, p. 201.

primitivement; c'est pourquoi l'on a cherché à employer des méthodes de décomposition dans lesquelles il n'y ait pas dégagement de gaz.

Weyl (1) a essayé d'opérer la dissolution à l'aide du courant galvanique; il prenait pour électrode positive 5 à 6 grammes de fonte et les introduisait dans un élément de Bunsen, en présence de l'acide chlorhydrique étendu. Le carbone séparé restait sous la forme du fer. Toutefois, Rinman (2) a trouvé que cette méthode n'était pas exacte, parce qu'elle indiquait trop peu de fer.

Pour se renseigner sur l'exactitude de diverses méthodes, V. Fellenberg (3) a fait des essais comparés sur les suivantes : 1° Méthode de Brunner : dissoudre en oxydant avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, doser le carbone à l'état d'acide carbonique; 2° méthode de Berzélius : oxyder le fer à l'air humide, brûler le carbone par l'oxygène et le doser à l'état d'acide carbonique; 3° méthode de Berzelius : dissoudre dans le perchlorure de cuivre et brûler le résidu ; 4° méthode du même : dissoudre dans le sulfate de cuivre et le chlorure de sodium.

Les résultats suivants ont été obtenus pour le carbone total de la fonte *a* à gros grains et de la fonte *b* à grains fins :

	I.	II.	III.	IV.
a...............	3.504	3.820	3.950	3.853
b...............	3.593	4.020	4.080	4.040

C. Ulgren (4) dissout le fer dans du sulfate neutre de cuivre; il traite par l'acide chromique et l'acide sulfurique le résidu contenant du carbone et du cuivre, et il fait passer dans un tube contenant de petits morceaux de pierre ponce imbibés de potasse l'acide carbonique résultant de cette oxydation. L'acide est absorbé.

A. H. Elliot (5) usait d'un procédé analogue. Il dissolvait le fer dans le sulfate de cuivre: il faisait bouillir le résidu avec du perchlorure de cuivre, dans le rapport de 1 à 2, pour éliminer le cuivre précipité, et, au moyen de l'acide chromique, il transformait le carbone en acide carbonique.

Quant à la méthode de Boussingault (6), voici en quoi elle consiste :

Le minerai finement pulvérisé est broyé, à 80 ou 100° centigrades, avec du perchlorure de mercure humide; ce minerai est desséché, placé dans une nacelle de platine et chauffé dans un courant d'hydrogène qui entraîne du chlorure de mercure volatilisé; puis on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène. Le carbone qui reste alors est d'un beau noir et très-volumineux. Si l'on chauffe, αC brûle comme de l'amadou; βC ne peut être brûlé que par du gaz oxygène.

Plus tard, Boussingault modifia cette méthode (7) en se servant de perchlorure sec. Quand on opère ainsi, il faut que ce perchlorure de fer contienne quatre à cinq fois autant de chlore qu'il est nécessaire pour transformer le fer en perchlorure.

Reste encore à mentionner le procédé colorimétrique de Eggertz (8). Ce procédé est très-important pour les fabriques d'acier, car on y a besoin de doser rapidement le carbone. L'acide nitrique de densité 1.2, exempt de chlore, possède la propriété de dissoudre le fer, en laissant un résidu qui contient un hydrocarbure et qui est d'autant plus sombre qu'il renferme plus

---

(1) Weyl. *Poggendorf's Annalen*, t. CXIV, p. 507; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIII page 120.

(2) Rinman. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1864, p. 336.

(3) Fellenberg. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1865, p. 195.

(4) C. Ulgren. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 59 et 70 ; *Chemisches Central-Blatt*, 1862, p. 950 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 10.

(5) *Journal of the Chemical Society*, 1869, p. 346.

(6) Boussingault. *Comptes-rendus*, t. LXVI, p. 873 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 11.

(7) Boussingault. *Annales de chimie et de physique*, t. XIX, p. 78 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 7.

(8) Eggertz. *Berg-und-Hüttenmœnnisehe Zeitung*, 1863, p. 373 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 330 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 20.

de carbone, mais le graphite est épargné. Tel est le point de départ de la méthode de Eggertz.

La matière à essayer est finement pulvérisée, de telle sorte que les grains ont tout au plus $0^{ligne}.2$ de diamètre. On dissout $0^{gr}.1$ de cette substance, au moyen de $1^{cc}.5$ ou 5 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1.2, dans un tube de verre blanc de 4 pouces décimaux de longueur et de $0^{p.d.}4$ de largeur, à 80° centigrades, au bain-marie. Lorsque le dégagement de gaz a cessé (ce qui exige deux ou trois heures pour l'acier), on refroidit le tube dans de l'eau, jusqu'à ce qu'il atteigne la température ordinaire; on décante avec précaution, en laissant un résidu qui contient du graphite; quant à la solution, on la verse dans une burette et on l'étend d'eau, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la couleur d'une solution normale dont 1 centimètre cube correspond exactement à 0.1 de carbone pour 100.

On prépare cette solution normale en dissolvant de l'acier fondu, dont la teneur en carbone est *exactement* connue, dans de l'acide nitrique de densité 1.2, de telle sorte que 1 centimètre cube de cette solution correspond à $0^{gr}.001$ de carbone. Si, par exemple, l'acier contient 0.76 de carbone et qu'on en dissolve $0^{gr}.1$, on obtient $7^{cc}.6$ de solution normale. Mais la couleur de cette solution est déjà modifiée au bout de vingt-quatre heures; aussi Eggertz reproduit-il la même nuance en dissolvant du sucre brûlé dans parties égales d'eau et d'alcool et en conservant cette dissolution dans un tube de verre cacheté de même épaisseur que la burette.

Depuis longtemps, dans les fabriques suédoises où le procédé Bessemer est usité, on a recours à cette méthode d'essai pour assortir les aciers; elle rend d'excellents services, jusqu'à la limite inférieure de 0.05 de carbone pour 100. Il faut, bien entendu, opérer toujours dans les même conditions.

A Seraing, près de Liége, on pratique cet essai en dissolvant simultanément deux échantillons de limaille ou d'alésure pesant $0^{gr}.2$, à 80 degrés, au bain-marie, dans 20 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1.2, et en choisissant, pour préparer le liquide normal, de l'acier dont la teneur en carbone varie de 0.61 à 0.63 pour 100.

Gruner (1), lui aussi, recommande instamment cette méthode, qui, à son avis, donne d'excellents résultats dans l'analyse des aciers préparés avec les mêmes matériaux et dont la teneur en carbone seule varie. Par contre, elle ne peut servir à comparer des aciers d'origines différentes.

D'après Hermann (2), elle n'est pas exempte de difficultés lorsque la teneur en carbone est un peu élevée, parce que la solution normale s'altère facilement; aussi Blodget-Britton (3) prépare-t-il, avec du café grillé et de l'alcool étendu, des solutions de nuances différentes, qu'il conserve dans des tubes cachetés de $^5/_8$ de pouce anglais de diamètre. La nuance la plus claire correspond à 0.02 de carbone provenant de 1 gramme d'acier, dissous dans 15 centimètres cubes de densité 1.2, et les nuances, de plus en plus foncées à partir de celle-là, correspondent à des teneurs qui augmentent de 0.02 en 0.02 pour 100 et qui forment, par conséquent, la série 0.02, 0.04, 0.06, 0 08, etc.

A la méthode de Eggertz, Hermann (4) préfère le dosage du carbone par combustion directe opérée au moyen d'un courant d'oxygène. L'acier, finement pulvérisé, est déposé dans une nacelle de platine, et l'on introduit cette nacelle dans un tube de même métal; on chauffe ce tube avec une grille à gaz, pendant que le courant gazeux le traverse. Au bout de quarante minutes, l'oxydation est complète, l'opération est terminée; le résidu ne se compose que d'oxyde de fer. Le carbone est dosé, sous forme d'acide carbonique, dans un tube à potasse.

Dosage de l'azote. — Des théories récentes ont donné de l'intérêt au dosage de l'azote dans la fonte et dans l'acier. Déjà Schafhæutl avait affirmé que cet élément s'y trouvait à l'état

(1) Gruner. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1869, p. 447; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 9.

(2) Hermann. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1870, p. 296.

(3) Blotget-Britton. *Chemical News*, 1870, n° 561, p. 101.

(4) Hermann. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1870, p. 296; *Engineering*, Novembre 1870, 341; *Wagner's Jahresbericht*.

d'azoture de silicium, et quelques chimistes français avaient déclaré que l'azote était un élément essentiel de l'acier.

Pour doser l'azote de l'acier, J. Bouis (2) calcinait cet acier dans un courant d'hydrogène; il obtenait ainsi de l'ammoniaque; et, d'après la quantité d'ammoniaque recueillie, il calculait l'azote. Il aurait ainsi trouvé, dans diverses sortes d'acier, de 0.0014 à 0.0059 d'azote pour 100, et dans de la fonte blanche 0.0015 pour 100.

C. Ullgren (2) se rangeait à l'avis de Frémy, Bouis et Boussingault; il pensait que l'azote de la fonte présentait deux modifications allotropiques différentes; par dissolution dans l'acide chlorhydrique, le carbone de l'une d'elles se transformait en ammoniaque, tandis que le carbone de la seconde restait dans le résidu avec la masse charbonneuse.

Pour doser le carbone sous sa première modification, C. Ullgren plaçait dans une cornue tubulée la fonte réduite en poudre; il la dissolvait dans du sulfate de cuivre et du chlorure de sodium fondu, puis il ajoutait de l'hydrate de chaux pur et il distillait la moitié du liquide. L'ammoniaque se trouvait dans le liquide distillé. Deux échantillons de fonte blanche donnèrent ainsi 0.103 et 0.102 d'azote pour 100.

L'azote de la seconde modification était dosé à l'état gazeux; le résidu de la dissolution était brûlé avec du sulfate de mercure au maximum; dans ces conditions, le graphite lui-même était, paraît-il, facilement oxydé. L'acide sulfureux était absorbé en passant sur de petits morceaux de pierre ponce imbibée de bichromate de potasse, et les gaz desséchés étaient recueillis dans un tube gradué sur le mercure. L'acide carbonique était alors absorbé par de l'hydrate de potasse, et l'on mesurait le volume occupé par l'azote. On trouva dans un essai 0.005 pour 100.

L. Rinman (3) dissolvait 2 grammes de substance dans 13 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1.12 à l'abri de l'air, sous l'influence d'une violente ébullition; il refroidissait et précipitait par un lait de chaux fraîchement éteinte. Le précipité était alors porté dans une cornue tubulée et chauffé pendant quelques heures au bain-marie. L'ammoniaque se trouvait dans le liquide distillé. Rinman mélangeait ce liquide avec une solution de tournesol et le titrait avec de l'acide oxalique. Il a trouvé ainsi, dans de la fonte blanche de Langbanshytta, 0.008 d'azote pour 100; dans la fonte grise de même provenance, 0.005; dans de l'acier de cémentation, 0.016, et dans de l'acier Bessemer, de 0.005 à 0.011 d'azote pour 100.

Rammelsberg (4), lui aussi, s'est occupé de la question de l'azote; en dissolvant de la fonte miroitante, il a trouvé un peu d'ammoniaque correspondant à 0.002 d'azote pour 100; par contre, le résidu ne contenait de l'azote que dans le cas où, par suite d'un long contact avec l'air, il y avait puisé cet élément.

Dans du fer pulvérisé, lavé, avant la dissolution, avec de l'hydrate de potassium, Rammelsberg n'a pas non plus trouvé d'azote, mais il en a reconnu la présence dans du fer pulvérisé, qui avait séjourné à l'air et qui y avait absorbé de l'ammoniaque.

Ces résultats semblent prouver qu'il n'y a absolument pas d'azote dans le fer ou l'acier et que les petites quantités trouvées proviennent de l'air.

MINERAIS DE FER

Dans le résumé suivant, nous ne pouvons mentionner que quelques minerais de fer auxquels s'attache un intérêt particulier; pour un grand nombre d'analyses qui ont été publiées, nous serons obligés de renvoyer à d'autres publications. De ce nombre est la *Revue universelle des mines*, etc., qui, rédigée par de Cuyper, paraît chez Noblet, à Paris, et à Liége. Elle contient, dans le *Compte rendu de l'Exposition pour 1867*, un grand nombre d'analyses de minerais em-

---

(1) J. Bouis. *Comptes-rendus*, t. LI, p. 1195.

(2) Ullgren. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 59 et 70.

(3) L. Rinman. *Verhandlungen der schwedischen Academie*, t. XXII, n° 6, p. 443; *Journal für praktische, chemie*, 1867, t. C, p. 33; *Berggeist*, 1867, n° 76.

(4) Rammelsberg. *Berichte der Berliner Akademie*, 1862, p. 692; *Dingler's Polytechnisches Journal* t. CLXVIII, p. 127.

ployés dans les hauts-fourneaux français, belges et anglais; pour la Suède et l'Autriche, on trouvera des renseignements analogues dans le compte-rendu de Anton Kerpely : *Das Eisen auf der Wiener Welt-Ausstellung, 1873* (le fer à l'exposition de Vienne), Schemnitz.

Les résidus des pyrites, que l'on jetait autrefois comme sans valeur, sont employés maintenant en guise de minerais de fer. C'est là un nouveau triomphe de la science, car on est parvenu à les désulfurer si complétement qu'ils parviennent dans les hauts-fourneaux avec moins de soufre que beaucoup de minerais naturels estimés. W. Gossage (1) est le premier qui paraisse avoir atteint ce but. Claudet (2) parle des résultats obtenus à Newcastle, à Mostyn et en d'autres endroits.

Les fabriques de produits chimiques de la Grande-Bretagne mettent depuis longtemps en œuvre les pyrites de Huelva en Espagne, qui contiennent de 2 à 4 centièmes de cuivre. Après avoir grillé ces pyrites pour préparer de l'acide sulfurique, on moud les résidus et on les grille avec du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique dans un four traversé par la flamme. Il se forme du perchlorure de cuivre et la dernière partie du sulfure de fer se transforme en un sulfate soluble. On lessive ces sulfates et on précipite le cuivre par ébullition avec du fer. Le résidu desséché est vendu aux hauts-fourneaux sous le nom de *Blue Billy*. Il se compose de sesquioxyde de fer presque pur et ne contenant que des traces de soufre et de cuivre. Tantôt on l'emploie dans les hauts-fourneaux, tantôt on s'en sert immédiatement pour l'alimentation des fours à puddler (*fettling*). Le fer du sesquioxyde est très-facilement réduit par le carbone de la fonte et augmente notablement le rendement.

Les résidus de pyrite de cuivre ont été aussi utilisés pour la fabrication de la fonte, par E. Richters (3) qui les mélangeait dans le rapport de 25 pour 100 avec de l'oxyde de fer magnétique; il ajoutait du carbonate de chaux dans la proportion de 35 pour 100, et obtenait de la sorte une fonte grise ne renfermant que 0.022 pour 100 de sulfure de calcium, tandis que le laitier qui s'écoulait en même temps en contenait plus de 6.75 pour 100.

Les minerais très-phosphorés sont plus difficiles à traiter, car presque tout le phosphore passe dans le fer; aussi, depuis nombre d'années, Jacobi (4), de Kladno en Bohême a-t-il tenté d'épurer les riches chamoisites de Nuschic. On voyait à l'Exposition une intéressante collection de minerais bruts et de minerais purifiés, de fonte et de fer en barre, de tôles, de fers forgés, etc., produits de la fonte, tout cela expédié par la Société d'industrie du fer de Prague. La chamoisite contient le phosphore, sous forme de phosphate d'alumine. Ce sel est soluble dans une solution aqueuse d'acide sulfureux préparé soit par grillage de pyrites, soit par réduction d'acide sulfurique au moyen de charbon. Le phosphate est éliminé par lessivage; on le précipite de sa solution pour l'utiliser comme engrais. Il y a tel haut-fourneau considérable pour lequel on prépare ainsi tous les minerais.

A. Stromeyer (5) a essayé, lui aussi, de purifier les minerais phosphorés de Ilsede, près de Peine, en Hanovre. Cette matière brune provenant du terrain crétacé est formée de grains ronds ou pointus qu'agglomère un ciment composé de carbonate et de phosphate de calcium. Cette espèce de minerai a été calcinée, puis lavée au moyen de l'acide chlorhydrique faible. La solution, formée principalement de phosphate acide de calcium, a donné un précipité qui contenait :

Fe^2O^3	12.77
Ca O	36.33
Ph^2O^5	42.28
$Ca\,Cl^2$	8.60

Pour la préparation de la fonte miroitante, on recherche depuis peu les fers spathiques manganésifères. Voici quelques analyses :

---

(1) Gossage. *London Journal*, 1860, avril, p. 202; *Chemisches Central-Blatt*, 1860, p. 783.

(2) Claudet. *Revue universelle*, 1866, t. X, p. 211; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1867, p. 52.

(3) Richters. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 120.

(4) Jacoby, *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 435.

(5) Stromeyer. *Mittheilungen des Hannover'schen Gewerbevereins*, 1865, p. 11 ; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 264.

a. Pierre d'acier (*Stahlstein*) de Müsen, d'après Fresenius (1) ;

b, De la mine de Kirschenbaum ;

c. De la mine de Hoth ;

d. De Wallscott en Sommerset.

Ces trois dernières sont dues à David Forbes (2).

	$FeCO^3$	$MnCO^3$	$CaCO^3$	$MgCO^3$	Insoluble.
a............	74.47	17.08	1.34	5.75	1.08
b............	76.04	13.50	1.13	1.87	0.95
c............	75.39	18.20	1.50	5.08	0.18
d............	55.00	24.00	....	....	....

On a plusieurs fois proposé les minerais titanifères ajoutés à des minerais sulfurés ou phosphorés comme moyen de purification. David Forbes (3) avait déjà en 1847, à Eidsfoss en Norwège, fondu de pareils minerais et observé qu'ils étaient d'autant moins faciles à réduire qu'ils étaient plus chargés de titane; lorsqu'ils en renfermaient moins de 8 pour 100, ils étaient très-fusibles. La scorie contenait presque tout le titane; après le refroidissement, elle présentait une écorce verdâtre qui souvent était hérissée d'aiguilles cristallines. La fonte était exempte de phosphore, elle portait des traces de soufre et 0,03 de tisane. Les minerais de fer avaient la composition suivante :

a. Minerai de Krageroe ;

b. De Eger, près de Drammen.

	FeO, Fe^2O^3	MnO	Al^2O^3	CaO	MgO	SiO^2	TiO^2	S	P
a.......	58.07	0.14	2.61	2.11	1.88	19.90	15.10	0.19	....
b.......	53.73	0.48	1.70	3.55	3.98	28.10	7.10	0.59	0.77

Des analyses d'importants minerais effectuées par Gruner et Lan (4) ont été publiées dans un travail sur l'industrie locale du fer.

PROCÉDÉS DE FUSION

Quelle est la construction des hauts-fourneaux la plus avantageuse? Cette question ouvre le champ aux préjugés mystiques des ingénieurs orthodoxes; mais on peut reconnaître ce fait incontestable: à charges et à périodes égales, la force de production est proportionnelle à la quantité du combustible. Aussi, pour augmenter le rendement, comme pour ménager les matériaux et la main-d'œuvre, a-t-on donné dans ces derniers temps aux hauts-fourneaux des dimensions toujours plus grandes et développé davantage la quantité, la pression et la température du vent des tuyères. Le lecteur peut être aidé de quelques exemples. Voici la production des plus anciens hauts-fourneaux du continent, chauffés au coke :

En 1799	pour	$40^{mc}.31$	de capacité.	35	centner par semaine
1829	—	$48^{mc}.14$	—	504	—
1854	—	$117^{mc}.58$	—	896	—
1872	—	$220^{mc}.70$	—	5000	—

Voici quelles étaient les dimensions des hauts-fourneaux de *Kœnigshütte* (Haute-Silésie) :

	1829	1855	1865	1872
Hauteur au-dessus des tuyères..........	$12^m.11$	$14^m.4$	$14^m.8$	$13^m.5$
Largeur du gueulard..................	$1^m.25$	$2^m.2$	$3^m.14$	$3^m.77$
Largeur du ventre.....................	$3^m.22$	$4^m.7$	$4^m.47$	$5^m.65$
Capacité..............................	$46^{mc}.98$	$138^{mc}.4$	$204^{mc}.0$	$231^{mc}.6$

(1) Fresenius. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1863, p. 40.

(2) Forbes. *Journal of the Iron and Steel Institut*, 1872. Février, p. 172.

(3) Forbes. *Chemical News*, 1868, t. XVIII, p. 275; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1869. p. 102.

(4) Gruner et Lan. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1862, page 60; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, page 15.

Parmi les hauts-fourneaux à creuset indépendant (système de Büttgenbach), ceux de Schwechat, près de Vienne, ont 19 mètres de hauteur, 5m.74 de largeur au ventre, 2m.46 de largeur à l'ouvrage. Ils produisent 7000 *Centner* de fonte par semaine. Le haut-fourneau le plus récemment construit, d'après ce système, celui d'Ilsede, près de Peine, a 16m.22 de hauteur, 5m.26 de largeur au ventre, 4m.37 de largeur au gueulard. La capacité est de 216 mètres cubes ; il produit 11942 *Centner* par semaine, six tuyères activent la combustion.

Les fourneaux du district de Cleveland, en Angleterre, où l'on traite un minerai oolithique ont reçu peu à peu de plus grandes dimensions. En 1851 ils avaient 42 pieds anglais de hauteur; le ventre avait 15 pieds; on y faisait souffler du vent à une température comprise entre 320 et 360° centigrades. Ils fournissaient journellement de 20 à 26 tonnes de fonte, et consommaient de 32 à 40 *Centner* de coke de Durham par tonne.

En 1870 certains hauts-fourneaux de ce district avaient 90 pieds de hauteur, 30 pieds de largeur au ventre et 41149 pieds cubes de capacité; cependant la plupart n'ont qu'une capacité variabled e 25000 à 30000 pieds cubes, et la production journalière de chacun d'eux s'est élevée à 90 tonnes ou à 15600 *Centner* par semaine.

Quant aux détails de la construction, le système de E. Rath (1) a été essayé sans grand succès à Kœnigshütte. Ce système consistait à disposer la cuve en terrasse au-dessus des étalages, de manière à rassembler les gaz dans les cavités ainsi formées et à les faire agir plus longtemps sur les minerais.

M. Morgan proposait de donner à l'ouvrage 9m.5 de largeur et de le munir intérieurement d'un cône creux à travers lequel on aurait fait agir le vent ; tandis que Goguel proposait un ouvrage transportable sur chariot.

Au lieu de ces dispositions peu pratiques, on a adopté généralement aujourd'hui des ouvrages indépendants refroidis par de l'eau circulant dans des cavités maçonnées ou projetée contre les parois ; la partie supérieure des fourneaux est maintenue par des supports en maçonnerie ou en fer. On parvient ainsi à donner aux hauts-fourneaux une longue durée ; on en a récemment éteint un à Hörde, près de Dortmund, qui avait fonctionné vingt ans sans interruption.

Il y a des hauts-fourneaux de construction particulière ; les suivants méritent une mention :

Le haut-fourneau de Rachette (2) est employé depuis quatorze ans à Nischne-Tagilsk, dans l'Ural, où il marche au charbon de bois. Aubel a construit un fourneau semblable à Mühlheim sur le Rhin en vue du chauffage au coke, et il aurait sans doute obtenu un succès complet si les minerais avaient été de meilleure qualité et si les finances de la société s'étaient trouvées en meilleur état.

Dans ce système, la section transversale du four a la forme d'un parallélogramme sur les deux longs côtés duquel sont distribués un grand nombre de tuyères, tandis que les deux petits côtés sont réservés pour les manipulations.

Le système des frères Büttgenbach (3) est en usage depuis 1855 à Neuss, près de Dusseldorf. Il a été introduit en maintes localités de France, d'Allemagne et d'Autriche. Dans ce système, le fourneau n'a pas de chemise; il se compose d'une cuve indépendante et mobile et d'un ouvrage indépendant. Les conduits par lesquels les gaz s'échappent supportent le pont de la terrasse. A Neuss, avec un minerai pauvre dont le rendement n'est que de 27 pour 100, on coule tous les jours 800 *Centner* de fonte, en consommant 135 livres de coke pour 100 livres de fonte grise et 95 livres de coke pour 100 livres de fonte blanche à structure rayonnée.

Le haut-fourneau de W. Ferrie (4) a été construit à Calderbank, en Écosse, en vue de l'emploi de la houille comme combustible. Ce fourneau a 83 pieds anglais de hauteur, 18 pieds de largeur au ventre et 12.5 au gueulard. Sa partie supérieure, à 20 pieds de distance du gueulard, est divisée en quatre chambres par deux murs à angle droit reposant

(1) E. Rath. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1860, p. 7 ; *Polytechnisches Centralblatt*, 1860, p. 280.

(2) C. Aubel. *Das Rachette'sche System der Patent Normal-und universalschachtœfen.* Leipzig. E. H. Meyer 1863 ; Tunner. *Osterreichischer Bericht über die Londoner Ausstellung von* 1862. Vienne, 1863, p. 27.

(3) Büttgenbach. *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure*, 1870, p. 401.

(4) Ferrie. *Engineering*, juin 1871, p. 414 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 108.

sur des arceaux. Dans les parois de ces chambres on a ménagé des canaux pour la circulation des gaz et de l'air, afin d'y brûler les gaz du gueulard et de porter à une haute température la charge, formée de charbon, de minerai et de castine, dans son parcours depuis le gueulard jusqu'à la partie évasée du haut-fourneau. D'après Lowthian Bell, ces matières étaient incandescentes, à l'extrémité inférieure des chambres, et l'on brûlait moitié moins de combustible que dans les hauts-fourneaux ordinaires.

Le haut-fourneau de R. Brown (1), comme celui de Ferrie, est pourvu de dispositions grâce auxquelles la charge commence à s'échauffer dès son entrée dans l'appareil. Au-dessus du gueulard se trouve un puits cylindrique de 25 à 30 pieds de hauteur. Ce puits est rempli de minerai et de calcaire; il est traversé par les gaz enflammés du gueulard. De là les minerais échauffés et partiellement réduits tombent par fractions dans la partie inférieure du fourneau.

Le canal à laitiers, de Lürmann (2), pour les hauts-fourneaux à paroi antérieure fermée, chauffés au coke, constitue une importante innovation, car il permet l'écoulement constant des scories. De là à la fonderie « Georgs Marienhütte, » près d'Osnabrück, une augmentation du temps de travail effectif, égale à vingt jours par année et correspondant à une production de 14000 à 20000 *Centner* de fonte. Le canal refroidi avec de l'eau a une section de 3^{me}.5 à 4^{me}.5, et comme la flamme ne peut donner lieu à un dégagement de gaz et de chaleur, il y a économie de combustible et augmentation de la production. A la fonderie connue sous le nom de « Redenhütte, » dans la Haute-Silésie, l'augmentatiou a été de 2800 à 3000 *Centner* par semaine ; à la fonderie « Friedenshütte » elle a été de 2700 à 3150 *Centner* par haut-fourneau.

Il nous faut maintenant mentionner les dispositions que l'on a imaginées en vue de recueillir les gaz du gueulard et de répartir également la charge du fourneau. Rassembler aussi complétement que possible les gaz qui n'agissent plus dans le gueulard, de telle sorte que le service de cet organe n'éprouve pas de perturbations; tel est l'objet de ces divers systèmes.

Trois d'entre eux ont été particulièrement employés, chacun d'eux fondé sur un principe différent. Recueillir les gaz au milieu du gueulard au moyen d'un cylindre, d'un entonnoir ou d'une cloche suspendue dans ce gueulard ; les soustraire à la périphérie au moyen de canaux abducteurs; enfin les prendre au-dessus du gueulard, tels sont les principes des trois principales méthodes. A la première catégorie appartiennent les prises de gaz de Cochrane (3), à Middelsborough, de Lloyd (4), de Faber-du-Faur, de Parry, de Hoff, etc. (5) ; à la seconde les appareils d'Addenbrook et de Millward et en partie ceux de Cochrane (6) ; à la troisième, enfin, les prises de gaz de Thurley (7), de E. Langen (8), de Coingt (9), etc.

Les gaz ainsi retirés du gueulard sont quelquefois employés à produire de la vapeur, mais en général ils servent à porter les *appareils à air chaud* à une haute température. Ces appareils sont maintenant d'un usage général. Autrefois on chauffait le vent dans des tuyaux de fer jusqu'à la température de fusion du plomb. Tels étaient les tubes horizontaux, à section circulaire ou elliptique, de Calder et de Wasseralfinger ; telles étaient les tubes en fer à cheval, en pistolet ou les tubes suspendus. Tout cela disparaît de jour en jour et fait place aux fours régénérateurs, système de *Siemens*.

---

(1) Brown. *Engineering*, juin 1871, p. 371 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 114.

(2) Brown. *Egineering*, juin 1871, p. 371 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 114.

(3) Cochram. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1861, page 407; *Polytechnisches Centralblatt*, 1861, page 266.

(4) Lloyd. *London Journal of Arts*, juillet 1861, page 37 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXI, page 353.

(5) *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure*, 1864, p. 312 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 40.

(6) Cochrane. *Revue universelle*, 1866, t. X, p. 69; *Bergund-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1867, p. 19.

(7) Thurley. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitüng*, 1860, p. 158 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVI, page 194.

(8) E. Langen. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1862, p. 376; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 25.

(9) Coingt. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1864, p. 258.

Ce sont des chambres dont les murs, formés de pierres réfractaires, ont des ouvertures par lesquels s'échappent les gaz en ignition du gueulard. Lorsque les murs sont incandescents on introduit le vent dans la soufflerie, pour leur faire recueillir la chaleur emmagasinée. Ces fours sont accouplés. Il en faut au moins un couple pour chaque fourneau. Chacun d'eux fonctionne alternativement. Le vent y atteint une température supérieure à 700° centigrades. Cowper (1), Siemens (2) et Cochrane (3) ont construit des fours de ce genre.

Dans l'appareil à air chaud de Whitwell, les gaz et l'air circulent montant et descendant dans d'étroites chambres murées, et l'air atteint une température de 750° centigrades. Cet appareil était représenté à Vienne par des modèles et des dessins instructifs; c'est à Stockton-on-Tees qu'il a été employé pour la première fois. Il est maintenant très répandu. On trouvera plus de détail dans le compte-rendu où Anton Kerpely traite du fer à l'exposition de Vienne.

Partout où l'on a employé le vent chaud, on a brûlé plus rapidement le combustible, et tout en augmentant la production de la fonte on a réalisé des économies. Pour faciliter l'introduction des gaz dans les fours, on se sert maintenant, en beaucoup d'endroits, d'appareils aspirateurs (4). L'aspirateur de Gjers (5) employé près de Middlesborough (*Ayresome iron Works*) est très-bien conçu.

Ce rapide aperçu des perfectionnements des appareils de fusion peut suffir ici. N'oublions pas d'ajouter que les machines soufflantes ont reçu d'importants perfectionnements et qu'elles fournissent plus de vent sous une plus forte pression.

CONDUITE DES HAUTS-FOURNEAUX

La conduite des hauts-fourneaux a reçu, dans ces dernières dizaines d'années, des perfectionnements incontestables dont témoignent la qualité et la quantité de la production. Si, d'une part, la quantité s'est accrue, grâce à l'accroissement des dimensions des fours, d'autre part un meilleur assortiment des minerais, un meilleur chargement ont permis d'améliorer la qualité du produit.

La plupart des fondeurs ont montré une tendance à se procurer un choix de minerais aussi complet que possible, et ils n'ont pas craint d'admettre ceux que l'on aurait rejetés autrefois. En beaucoup d'endroits, on a même employé pour la préparation du fer puddlé le minerai des prairies, bien qu'il contienne du phosphore, car une petite quantité de cette substance augmente la malléabilité des trousses, sans nuire à la ténacité. D'autre part on a appris à remédier par l'emploi d'une plus forte dose de chaux aux inconvénients que présentait la présence du soufre. On neutralise ainsi l'effet du soufre, même lorsque ce métalloïde se trouve en proportions assez importantes. Ce qui caractérise les progrès accomplis de nos jours dans la fabrication de la fonte, c'est la tendance à produire des laitiers dont la richesse en chaux augmente avec la production de la fonte et la température du vent. Cette tendance s'est tellement accentuée que l'on voit souvent le laitier tomber en poudre, avant qu'il ne soit complétement refroidi. A Ougrie, en Belgique, et dans le district de Cleveland, on remplace le carbonate de chaux par de la chaux (6); cependant l'emploi de la chaux s'est peu répandu bien qu'il dût procurer une économie de combustible que Lowthian Bel estime à $^3/_4$ de centner par tonne. En général, il faut augmenter fortement la proportion de chaux, quand on veut obtenir une fonte riche en manganèse (7).

Depuis quelque temps aussi on a cherché à faire un meilleur emploi des laitiers, à les utiliser, par exemple, comme pierres factices ou comme revêtement de chaussées. A cet effet,

(1) Cowper. *Engineering*, juillet 1870, p. 12; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1871, p. 132.
(2) Siemens. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1866, p. 191.
(3) Cochrane. *Mechanic's Magazine*, février 1870, p. 100
(4) H. Schwarz. *Breslauer Geverbe-Blatt*, 1872, p. 181.
(5) *Gjers. Engineering*, Mai 1872, p. 343.
(6) Gruner. *Annales des Mines*, 1871, t. XX. p. 325; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1872, p. 444.
(7) H. Caron. *Revue universelle*, t. VIII, p. 124; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXI, p. 56.

on les a granulés (1), soit sur des tables tournantes (méthode de Wood), soit en les faisant couler dans de l'eau courante (Siegerland, Osnabrück). A Osnabruck (2), on a préparé une matière composée de fins filaments, en insufflant de l'air ou de la vapeur dans les laitiers à l'état de fusion. Cette matière, mauvaise conductrice de la chaleur, sert à envelopper des conduites de vapeur ou de vent. Elle a fait sensation à l'Exposition de Vienne.

Bischof (3) a fait des essais sur la fusibilité des silicates. Il a trouvé qu'à la température de fusion de la fonte, $3FeO.SiO^2$ fondait complétement, $2FeO.SiO^2$ moins facilement. A la température de fusion de l'acier, les combinaisons suivantes entrèrent en fusion les unes après les autres, savoir : $3CaO.SiO^2$; $CaO.SiO^2$; $FeO.SiO^2$; $3MgO.SiO^2$; $Al^2O^3.3SiO^2$; les silicates de fer et de chaux devinrent plus fusibles par addition d'alumine, car il se forma des combinaisons doubles.

D'après Ch. Mène, les scories des fonderies de Givors, de Poussin et de Terre-Noire, contiennent (4), de 33 à 44 pour 100 de SiO^2, de 25 à 45 pour 100 de CaO, et de 14 à 30 pour 100 de Al^2O^3; on a obtenu de bonne fonte blanche, lorsque les scories contenaient $38SiO^2$, $20Al^2O^3$ et $42CaO$, ce qui correspondait à la formule $Al^2O^4.SiO^2 + 4CaO.SiO^2$.

D'après Klein, les scories des fourneaux de Vordemberg, alimentés au charbon de bois, présentent, lorsque l'opération a marché d'une manière normale, la composition suivante :

SiO^2	45.72
Al^2O^3	5.57
CaO	21.73
MgO	7.84
FeO	7.32
MnO	7.52
S	0.11

D'après le même chimiste, le rapport de l'oxygène des bases à l'oxygène de SiO^2 est pour ces scories $\frac{15.1}{23.7}$. Plus loin nous donnerons encore quelques analyses de scories, avec les analyses des fontes correspondantes.

Quant au combustible, on s'attache de plus en plus à ce qu'il soit aussi pur que possible et exempt de cendre et de soufre. Aussi maintenant est il fréquent de voir les charbons lavés, avant qu'ils ne soient transformés en coke. Des houilles, presque exclusivement employées dans l'Amérique du Nord et le sud du Pays de Galles, ont donné à la fonderie « Königshütte » des résultats défavorables, ce qu'il faut attribuer sans doute à la nature des charbons qui n'avaient pas été lavés et à la conduite irrégulière de l'essai (5).

Indépendamment des espèces ordinaires de fonte, fonte grise pour la fonderie et la blanche pour le puddlage, on connaît aussi, mais depuis peu, certaines spécialités telles que la fonte Bessemer, riche en silicium, et la fonte miroitante, riche en fer et en manganèse. La fonte Bessemer est préparée en très-grande quantité à Barrow et à Workington en Angleterre, au moyen de la célèbre hématite du Nordlancashire et du Cumberland (6), dont le rendement moyen est de 56 à 59 pour 100. Au riche minerai on ajoute un carbonate de chaux pur et un minerai de fer argileux et pauvre d'Antrim en Irlande. Ce minerai contient 34 pour 100 de Al^2O^3. Quelquefois on le remplace par de l'agaric minéral, qui contient environ 30 pour 100 de SiO^2, 30 pour 100 de Al^2O^3 et autant de Fe^2O^3. Les laitiers qui se forment dans ces conditions contiennent de 23 à 27 pour 100 de SiO^2, de 17 à 20 de Al^2O^3 et de 49 à 52 de CaO. La fonte préparée avec l'hématite du Cumberland contient jusqu'à 5 pour 100 de manganèse ; elle contient en outre de 1.29 à 1.92 de silicium, plus un peu de titane. En France on prépare

(1) *Engineering*, janvier 1874, p. 76.
(2) *Berg-undoHüttenmœnnische Zeitung*, 1865, p. 4.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXV, page 378; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1862, page 440.
(4) Ch. Mène. *Comptes-rendus*, t. LIV, p. 24; *Polytechnisches Centralblatt*, 1862, p. 825.
(5) A. Erbreich. *Berg-und-Hüttenmannische Zeitung*, 1864, p. 108.
(6) A. Grenier. *Revue universelle*, 1867, p. 157; *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 18.

la fonte de Bessemer à Saint-Louis, à Givors et à Saint-Étienne, au moyen du fer spéculaire de l'île d'Elbe et de l'oxyde magnétique de l'Algérie; en Allemagne et en Autriche, on a recours généralement au grillage du fer spathique. Nous donnons ci-dessous des analyses des fontes Bessemer de diverses provenances, les unes *a*. de Workington, dans le Cumberland, les autres *b*. de Saint-Louis dans la France méridionale, les autres *c*. de Hradeck, en Hongrie :

	αC	βC	Si	S	P	Mn
a......	.....	3.303	1.309	0.016	0.006	0.720
b......	0.210	3.426	4.895	0.015	.....	0.836
c......	0.500	3.356	2.710	.....	.....	2.340

La scorie séparée de *c* se composait de :

SiO^2	46.48
Al^2O^3	6.56
CaO	26.11
MgO	17.18
FeO	0.16
MnO	1.78
S	1.20

On prépare généralement la fonte miroitante avec des fers spathiques contenant une forte dose de manganèse; cependant on emploie dans ce but, à Schisshyttan, en Suède, des oxydes magnétiques contenant des grenats et de la knébilite riches en manganèse; dans l'Ural on se sert d'oxydes magnétiques contenant de l'hausmannite, tandis qu'à Jauerburg, dans l'Ukraine, on fond un mélange artificiel de minerai de fer et de minerai de manganèse. L. Bell (1), sur la proposition de Caron, a essayé ce dernier procédé à la fonderie de Clarence. La charge contenait 37.19 de MnO^2 et 8.15 de MnO. 87.6 pour 100 de manganèse passèrent dans les scories et la fonte ne contenait que 1.75, 2.31 et 2.45 de Mn, vraisemblablement parce que l'addition de chaux n'était pas suffisante et que le mélange n'était pas complet. Forbes (2) a rendu compte de la préparation de la fonte miroitante en Allemagne. Pour obtenir une forte teneur en manganèse, il est nécessaire, comme Gurlt (3) l'a prouvé, que le mélange du fer et du manganèse soit aussi intime que possible, car le premier est facilement réduit et détermine la réduction du second, très-difficile à obtenir avec le charbon seul. Les minerais naturels, tels que le fer spathique et certaines hématites brunes, particulièrement propres à la préparation de la fonte miroitante très riche en manganèse, contiennent déjà le fer et le manganèse si intimement mélangés, que, par leur contact, ces métaux agissent immédiatement l'un sur l'autre. Tandis que le sesquioxyde de fer, en contact avec le carbone ou les gaz carbonés, au rouge faible se réduit à l'état métallique, il n'en est pas de même, on le sait, du manganèse. On ne peut réduire les oxydes de ce métal qu'à la température la plus élevée que l'on puisse produire dans un four de Sefstrœm. Mais cette réduction se produit avec une facilité extraordinaire, en présence du fer métallique qui, grâce à son mélange intime avec le minerai de manganèse, agit immédiatement comme réducteur sur ce dernier. Quant à la combinaison du protoxyde et du sesquioxyde de fer qui s'est ainsi formée, elle est immédiatement ramenée à l'état métallique par l'excès de carbone. Telle est la raison très-simple pour laquelle Bell, en Angleterre, et d'autres fondeurs en Allemagne, n'ont jamais pu obtenir de fonte riche en manganèse, par simple addition de minerai de ce métal à la charge. Cette fonte se produit, au contraire, lorsque l'on emploie un mélange artificiel intime de minerais de fer et de manganèse. On les réunit généralement par de la chaux éteinte. Cette fonte se forme également quand on se sert d'un minerai de manganèse ferrugineux, tel que la knébilite de Suède, qui est un silicate de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse, et qui contient 34.30 pour 100 de protoxyde de manganèse et 34.47 pour 100 de protoxyde de fer. C'est ainsi qu'à

(1) Bell. *Berg-ung-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1860, p. 227.

(2) Forbes. *Journal of the Iron and Steel Institution*, Février 1872, p. 172; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 220.

(3) Gurlt. *Liebig und Wœhler's Handwœrterbuch der Chemie*, 2e édition, 1862, article *Eisen*.

Jauerburg, on réussit à introduire 30 pour 100 de manganèse dans la fonte et à préparer dans les hauts-fourneaux un produit tout nouveau, le ferromanganèse. A partir de 20 pour 100 de manganèse, cet alliage n'est plus magnétique, ce qui le rend facile à reconnaître. (Voir aussi le Mémoire sur le manganèse qui suit celui-ci.)

Nous donnons ci-dessous quelques nouvelles analyses de fonte miroitante : *a*, Fonte de Saint-Louis, dans le midi de la France, préparée avec des minerais riches en manganèse, d'Alméria et de Murcie ; *b*, fonte de Schisshyttan, et *c*, fonte de Finbo, en Suède, préparées avec de l'oxyde magnétique; *d* et *e*, fonte de Jauerburg, dans l'Ukraine, préparées avec un mélange d'hématite brune de Sava et de minerai de manganèse de Vigunsza; *f*, fonte de Lölling, et *g*, fonte de Hradek, préparées avec du fer spathique de la Hongrie supérieure.

	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.........	4.679	0.527	0.402	.....	0.005	7.270
b.........	3.800	.....	0.254	0.029	0.010	20.350
c.........	3.960	.....	0.060	0.006	0.020	11.230
d.........	4.500	.....	1.130	0.090	Traces	8.340
e.........	4.750	.....	0.590	0.080	Traces	10.50
f.........	3.850	0.370	0.320	.....	0.050	3.12
g.........	3.982	0.065	0.519	0.036	.....	6.865

A ce sujet se rattachent les analyses suivantes de ferromanganèse préparé en grand dans les hauts-fourneaux au charbon de bois, de Jauerburg :

	αC	Si	Ph	S	Mn	Cu
a.........	5.31	0.09	0.16	Traces	23.48	Traces
b.........	5.28	0.01	0.18	Traces	28.70	Traces

Deux autres échantillons de même origine contenaient 5.33 de α C avec 22.46 de Mn et 5.27 de α C avec 35.04 de Mn. Cette dernière proportion de manganèse est peut-être la plus considérable que l'on ait jamais signalée dans la fonte proprement dite.

Voici des analyses récentes de fonte blanche structure à rayonnée. Les lettres *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, indiquent les origines : *a*, Hüttenberg, en Styrie; *b*. Hradek, en Hongrie; *c*, Jauerburg; *d*, « Vulcanhütte, » près de Duisburg; *e*, Ilsede, près de Peine; *f*, Luxembourg.

	αC	βC	Si	Ph	S	Mn	Cu
a........	3.95	.....	0.36	.....	.....	3.91	.....
b........	2.574	0.442	0.833	0.30	.....	6.187	0.210
c^1........	4.230	.....	.....	.....	.....	9.97	.....
c^2........	4.150	.....	.....	.....	.....	8.13	.....
d........	3.610	.....	0.980	0.940	0.034	2.23	.....
e........	1.170	.....	0.133	2.895	0.101	4.144	.....
f........	2.00	.....	0.91	1.82	0.08	0.22	.....

Parmi ces diverses fontes, les deux dernières sont particulièrement riches en phosphore; aussi sont-elles toujours soumises au puddlage en même temps que d'autre fonte.

L'emploi de riches scories de puddlage et d'affinage pour la production de la fonte s'est, dans ces derniers temps, développé considérablement en Angleterre, sur les bords du Rhin, grâce au bon marché de ces matériaux. En Autriche, on a continué à faire usage du procédé de Lang et de Frei (1). Dans ce système, la scorie réduite en morceaux est enveloppée dans de la chaux éteinte avec des restes de charbons ayant déjà brûlé; à Store, près de Cilli, on a préparé, avec ces éléments, des espèces de fer qui contenaient de 2.40 à 5.14 de α C, de 0.40 à 2.46 de Si, de 0.11 à 0.32 de Ph et des traces de S et de Mn.

Parmi les meilleurs minerais de fer, il y en a un grand nombre qui contiennent du cuivre. Kerpely (2) a proposé de les débarrasser de ce métal en les traitant par l'acide sulfurique;

(1) Lang et Frei. *Mittheilungen des niederœsterreichischen Gewerbe-Vereins*, 1861, p. 22; Kerpely. *Bericht über die Wiener Ausstellung*, 1873, p. 54.

(2) Kerpely. *Berg-und-Huttenmænnische Zeitung*, 1864, p. 239.

plus tard, cependant, il a préféré enlever le cuivre dans le haut-fourneau lui-même en ajoutant à la charge des chlorures alcalins; il est parvenu ainsi à volatiliser une grande partie du cuivre à l'état de chlorure. J. Niklès et C. Wintzer (1) recommandent aussi ce procédé.

Les recherches de Cailletet (2) sur la composition des gaz qui se dégagent de la fonte encore liquide, pendant le refroidissement, ont assigné à ces gaz la composition suivante. Les chiffres correspondant à la lettre *a* se rapportent à de la fonte grise anglaise, et ceux qui correspondent à la lettre *b* se rapportent à une fonte gris clair préparée au bois :

	H	CO	N
a..................	33.70	57.90	8.40
b..................	38.60	49.20	12.20

La grande proportion d'hydrogène est remarquable et ne peut s'expliquer que par une décomposition de vapeur d'eau.

La composition des gaz des hauts-fourneaux a droit certainement à des études approfondies. Elle n'a cependant été l'objet que d'un petit nombre de recherches. Les études entreprises sous la direction de P. Tunner (3), sur les fourneaux d'Eisenerz et de Saint-Stefan en Styrie, chauffés au charbon de bois, comprenaient des analyses de gaz, des déterminations de température, des appréciations de tension de gaz et des essais sur les progrès de la réduction des minerais de fer. Ces recherches furent l'origine de celles qui furent entreprises dans la même direction sur les fourneaux suédois, par L. Rinman et B. Fernquist (4). Voici dans quelles conditions elles eurent lieu. Le fourneau de Hammarby a 42 pieds de hauteur; la largeur est de 7$^{\text{pieds}}$.5 au ventre et de 5 pieds au gueulard. Trois tuyères lancent du vent à la température de 200° centigrades et sous une pression de 15 à 17 lignes de mercure. On emploie du fer spéculaire quartzeux à 44 pour 100 et de l'oxyde magnétique à 50 ou 56 pour 100 avec du calcaire dolomitique et du charbon de bois. On obtient ainsi une fonte mi-blanche, mi-grise. A Forssjœ, en Sœdermanland, le fourneau a 44 pieds de hauteur; la largeur du ventre est de 7$^{\text{pieds}}$.5; celle du gueulard est de 5$^{\text{pieds}}$.5 et celle de l'ouvrage, entre les deux tuyères qui sont situées à 1$^{\text{pied}}$.75 au-dessus de la sole est de 3$^{\text{pieds}}$.5. La température du vent est de 170° centigrades et la pression de 12 à 13 lignes de mercure. Avec de l'oxyde magnétique quartzeux additionné de chaux, on obtient dans des fourneaux au bois une fonte truitée. Enfin, le fourneau de Hasselfors, en Nerike, a 35 pieds de hauteur, 8 pieds de largeur au ventre, 5 pieds au gueulard, 2$^{\text{pieds}}$.5 et 3 pieds dans l'ouvrage qui est ovale. Trois tuyères lancent du vent à 200° centigrades sous une pression de 10$^{\text{lignes}}$.5. On emploie du fer spéculaire quartzeux et de l'oxyde magnétique additionnés de minerais, contenant du manganèse et de la chaux. On produit de la fonte blanche. Les gaz sortent de tous ces fourneaux par des conduits spéciaux et servent à chauffer les fours à grillage. Les études furent faites conformément à la méthode employée par Tunner. Le tableau ci-dessous donne la composition de 100 volumes de gaz recueillis à des profondeurs qui sont indiquées en pieds.

Hammarby 1862.

Pieds....	0.0	6.0	10 (milieu)	10 (bord)	14.0	16.0	40.0
CO^2.....	13.2	14.7	14.0	12.4	8.1	11.9	0.5
CO	22.7	23.8	22.4	23.1	29.5	22.7	37.6
H.......	7.5	5.5	4.9	8.9	6.1	4.5	1.7
CH^4.....	1.5	1.5	1.2	1.9	1.1	2.3	....
N.......	55.1	54.5	57.5	53.7	55.2	58.6	60.2

(1) Niklès et C. Wintzer. *Deutsche Industrie Zeitung*, 1866, p. 376.

(2) Cailletet. *Comptes-rendus*. t. LXI, p. 850; *Berg-und-Huttenmœnnische Zeitung*, 1866, p. 311.

(3) Tunner. *Berg-und-Huttenmœnnische Zeitung*, 1860, p. 207; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVI, p. 314; *Polytechnisches Centralblatt*, 1860, p. 1272.

(4) Rinman et Fernquist. *Jern. Kontorets Annaler*, 1865; *Berg-und-Huttenmœnnische Zeitung*, 1865, p. 257 et suivantes.

Forssjœ 1863.

Pieds.....	4.5	8.7	13.0	16.0	17.5	21.0	25.2	29.8	33.8	42.0
CO^2......	10.8	9.1	10.1	8.8	6.5	6.3	2.9	2.2	3.2	1.4
CO......	25.7	23.1	26.7	27.3	31.6	28.7	34.9	33.7	32.0	36.7
H........	7.7	6.6	4 8	4.6	2.8	5.0	1.0	2.0	2.4	1.6
CH^4......	0.5	....	1.0	....	....	....	....	....	....	....
N........	55.2	61.2	57.4	59.3	59.1	60.0	61.2	62.1	62.1	60.3

Hasselfors 1864.

Pieds........	2.0	6.0	10.0	22.4	30.1	35.0
CO^2..........	11.7	14.5	8.3	3.5	4.1	1.4
CO..........	24.5	23.0	28.4	31.8	31.4	35.9
H............	4.7	5.7	3.0	2.6	1.6	1.9
CH^4..........	0.5	1.0	0.4	....	....	....
N............	58.6.	55.8	59.9	62.1	62.9	20.8

Si les gaz dont la composition vient d'être indiquée contiennent peu d'hydrogène carboné, c'est parce qu'ils proviennent de charbon de bois. On remarquera que cet hydrogène carboné disparaît au fond du fourneau.

On est surpris de l'absence du cyanogène, que Bunsen et Playfair avaient décelé d'abord parmi les gaz du fourneau d'Alfreton, dans le Derbyshire, et qui se trouve dans la zone inférieure de tout haut-fourneau. Le cyanure de potassium se trouve fréquemment déposé dans les lézardes des fourneaux; après avoir été trouvé en 1835 par Darves, il le fut récemment par R.-F. Smith (1) dans un fourneau écossais, alimenté avec des charbons de terre non lavés. Le sel déposé était formé de 47.75 de cyanure de potassium, 21.45 de cyanate de potassium, et en outre de diverses combinaisons de potassium avec le chlore, le soufre et l'acide carbonique. Des cyanures ont aussi été observés, il y a longtemps, dans les hauts-fourneaux chauffés au coke, de la fonderie de Duisburg. Siegfried-Stein, à qui est due cette observation, est actuellement occupé de la préparation directe du cyanogène au moyen du carbone et de l'azote.

La fumée qui s'échappe du gueulard avec les gaz contient souvent des sels. G. Leuchs (2) y a trouvé de l'iode : pour 1000 parties 0.034 dans les fourneaux de Rosenberg, 0.042 à Komotau, en Bohême, et 0.146 à Creutzthal, près de Siegen. Les sels solubles du fourneau de Rosenberg contenaient dans 100 parties 51.41 de $CaCl^2$, 26.90 de KCl, 17.70 de NH^4Cl, 1.50 de $MgCl^2$, 0.49 de NaCl, 1.09 de FeI^2 et des traces de zinc et d'acide sulfurique.

Certaines espèces de fonte, surtout de fonte miroitante, montrent souvent à leur surface, pendant le refroidissement, des parties solides qui se meuvent comme des vers. R. Richter d'Eberstein, en Carinthie, les a analysées. Ce chimiste a trouvé qu'elles se composaient essentiellement de siliciure de manganèse avec un peu de sulfure de manganèse et de sulfure de fer. A la fonderie de Sayne, Fr. Muck (3) a observé les phénomènes qui présidaient à leur formation. A la surface, du sein de la masse en fusion, montaient des matières composées de manganèse, de silicium, de soufre et de phosphore, et ces matières, en s'oxydant, donnaient naissance à des produits contenant de 29 à 49 pour 100 d'acide silicique, du protoxyde de fer, du protoxyde de manganèse, un peu de soufre et un peu de phosphore.

Des recherches récentes ont eu pour objet la théorie des phénomènes qui se passent dans le haut-fourneau. Elles prouvent que la réduction des minerais de fer est terminée juste au-dessus des tuyères, et que l'absorption de carbone s'y fait dans un temps excessivement court. Une action énergique du cyanogène peut seule expliquer une absorption aussi rapide. Ce fait observé par Tunner, Bell, Akerman et d'autres a été confirmé par une observation de

(1) Smith. *Chemical News*, 1865, n° 271, p. 62; *Wagner's Jahresbericht*, p. 55.

(2) Leuchs. *Journal fur praktische Chemie*, 1868, p. 186.

(3) Muck. *Journal für paktische Chemie*, t. XCVI, p. 385; *Berg-und-Huttenmœnnische Zeitung*, 1865, page 226.

Schimmelbusch (1) : à Hochdahl, près de Düsseldorf, ce chimiste a trouvé que le calcaire, de 2 à 3 pieds au-dessus des tuyères, possédait encore la moitié de son acide carbonique, tandis que les minerais difficilement réductibles, tels que le fer spéculaire, l'hématite rouge, les scories d'affinage y restaient encore presque inaltérées.

Les observations de Gruner (2), relatives à la décomposition de l'oxyde de carbone, sous l'influence combinée du sesquioxyde de fer et du fer métallique, sont également importantes pour la théorie de la réduction. Lowthian Bell avait déjà observé que les minerais de fer se réduisent partiellement, de 300 à 400° centigrades, dans un courant d'oxyde de carbone, en déposant un carbone floconneux très-divisé. Gruner, étudiant de plus près cette réaction, a trouvé que 2 molécules d'oxyde de carbone, en présence de 3 molécules de FeO et de 1 molécule de Fe^3O^4, se décomposent en 1 molécule d'acide carbonique et 1 molécule de carbone :

$$3FeO + CO = Fe^3O^4 + C$$
$$CO + Fe^3O^4 = CO^2 + 3FeO$$

Le carbone déposé est graphitoïde. Il contient de 5 à 7 pour 100 de fer. Le dépôt se fait déjà dans les parties supérieures du fourneau, et le charbon s'y mélange intimement avec le minerai. Cette circonstance doit faciliter singulièrement la réduction complète.

(*La suite de ce rapport et des autres à la prochaine livraison.*)

CORRESPONDANCE

Paris, le 13 janvier 1877.

Monsieur le docteur QUESNEVILLE,

Dans le numéro de janvier du *Moniteur scientifique*, au cours d'un article intitulé : *De l'hémine, de l'hématine et d'une substance phosphorée contenue dans les globules du sang*, par MM. Thudicum et Kingzett, j'ai relevé quelques assertions aussi inexactes que peu bienveillantes à mon égard. Je viens faire appel à votre impartialité pour obtenir l'insertion de ces quelques lignes de réponse.

Mes honorables contradicteurs commencent (page 61) par me prêter, au sujet du mot hématosine, une opinion que je n'ai pas, puis ils profitent de l'occasion pour me donner une petite leçon en m'expliquant la différence qu'il y a entre l'hématosine (pigment hématique obtenu par des agents chimiques) et l'hématocristalline, matière colorante véritable du sang, (merci pour leur bonne intention).

Ils rapportent ensuite les expériences que j'ai faites pour isoler le fer du pigment hématique, afin de démontrer que le fer ne fait pas partie intégrante du pigment sanguin, qu'il en est indépendant, et qu'il peut en être isolé sans altérer la coloration de cette substance organique. Puis, sous le titre de critique expérimentale des recherches précédentes, mes honorables contradicteurs donnent les résultats d'expériences qui n'ont rien de commun avec les miennes. De là ils concluent :

« Les autres conclusions à déduire de ces recherches sont que les assertions Paquelin et « Jolly, relatives à l'extraction du fer, sont tout à fait incorrectes, car il est évident que, par « leur procédé, ils ont extrait une impureté colorée de l'hématine *à laquelle ils ont donné le « nom d'hématosine*. La nature de cette substance colorée ne peut être soumise à d'autres « critiques, car ils n'ont fait connaître aucune analyse élémentaire. »

a. Pour être rigoureusement corrects, ces Messieurs auraient dû, il me semble, répéter mes expériences.

b. Une impureté colorée de l'hématine, cela paraît ressembler beaucoup à une deuxième matière colorante.

---

(1) Schimmelbrusch. *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure*, t. X, p. 235.

(2) Gruner. *Comptes-rendus*, t. LXXXIII, p. 28.

c. Je n'ai pas inventé le mot hématosine, il est français, il a été donné en 1827 par M. Chevreul à la matière colorante retirée du sang; il n'a pas accepté le mot hématine (avec raison), il l'avait déjà donné à la couleur du bois de campêche en 1811. C'est encore sous ce dernier nom que l'on désigne aujourd'hui cette matière colorante végétale.

« La circonstance qu'ils ont trouvé le fer de leur hématine combiné avec l'acide phospho-
« rique, révèle aussi que leur préparation était contaminée par la myéline phosphorée. »

Je n'ai pas trouvé que le fer de mon hématosine était combiné à l'acide phosphorique, je l'ai admis *a priori*, me basant sur d'autres recherches qui m'ont permis d'établir que le fer existe à l'état de phosphate dans le globule sanguin et d'isoler ce phosphate.

L'assertion qui précède est donc toute gratuite, attendu que ces Messieurs n'ont pas eu connaissance de mes recherches sur la constitution du fer hématique. Les procédés opératoires dont j'ai fait usage rendent impossible une semblable interprétation.

Veuillez agréer l'assurance de mes meilleurs sentiments. JOLLY.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE FIRMIN DIDOT ET COMP., RUE JACOB, 56, A PARIS.

Traité général de botanique descriptive et analytique. — Par MM. Emm. LE MAOUT, docteur en médecine, etc., et J. DECAISNE, membre de l'Institut, professeur de culture au Muséum, etc. — *Deuxième édition.* — Ouvrage contenant 5,500 figures dans le texte. — Prix : 30 francs.

PREMIÈRE PARTIE : Abrégé d'organographie, d'anatomie et de physiologie.

DEUXIÈME PARTIE : Iconographie et description des familles.

L'ouvrage dont MM. Le Maout et Decaisne présentent aujourd'hui la deuxième édition au public, est un vaste *compendium* comprenant à la fois les parties les plus importantes de la botanique. L'organographie, l'anatomie et la physiologie végétales y sont d'abord traitées d'une manière tout à la fois simple et complète; puis vient un rapide exposé des différents systèmes de classification des familles végétales, un court aperçu de la géographie botanique du globe, et enfin la partie capitale de l'ouvrage, c'est-à-dire la description détaillée des familles. Dans cette description, les auteurs, sans s'attacher à l'étude des différents genres, se sont appliqués à donner de la façon la plus minutieuse les caractères de toutes les familles et des principaux groupes dans lesquels elles se subdivisent. Ils ont su donner à leur ouvrage en général, et à cette division en particulier, une grande lucidité; mais ce qui donne surtout à ce livre un grand prix, ce sont les innombrables figures intercalées dans le texte, qui permettent de saisir, mieux même que si on avait les plantes sous les yeux, les caractères des différentes familles. L'ouvrage comprend non-seulement les plantes européennes, mais encore les plantes exotiques, et, tout en gardant une forme élémentaire, il est appelé à être consulté avec fruit aussi bien par les botanistes de profession que par les étudiants qui n'en sont encore qu'aux premiers éléments de la science.

LIBRAIRIE HACHETTE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79, PARIS.

Dictionnaire de Botanique, par N. BAILLON, professeur à la Faculté de médecine, avec la collaboration d'un grand nombre de savants français.

Le savant auteur de l'*Histoire des Plantes* dont 6 volumes ont paru, vient de commencer une autre publication qui ne peut manquer d'obtenir un grand succès, c'est le *Nouveau Dictionnaire de botanique.* Ce magnifique ouvrage paraîtra par fascicules de 10 feuilles in-4. Il sera illustré d'environ 10,000 gravures : chaque fascicule contiendra une planche en couleur. (Les gravures en noir et en couleur sont exécutées d'après les dessins de A. Faguet).

Prix de chaque fascicule : 5 francs. — Il paraît un fascicule tous les deux mois depuis le mois d'août 1876. Mise en vente du 3e fascicule.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

72421 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

ABONNEMENTS : 20 fr. par an FRANCO pour la France, 25 fr. pour l'étranger et 30 fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : 2 francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

423e Livraison. MARS Année 1877

SOMMAIRE

Pages.

Nouveau procédé pour la détermination du coefficient de pureté des dissolutions sucrées; par M. Paul Casamajor, ingénieur-chimiste de la raffinerie Have Meyer et Elder, à Brooklym, près New-York, etc., etc. 227

Sur le poison des matières putrides, les bactéries, l'intoxication putride et la septicémie; par M. le docteur P.-L. Panum. — Analyse critique de ce Mémoire ; par M. Ch. Blondeau 242

Études sur la bière; par M. L. Pasteur. — Compte-rendu par M. Ch. Graham.. 257

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*) 268

L'industrie du sulfure de carbone; par M. le docteur O. Braun, à Berlin. — Fer, fonte, fer forgé, acier (*suite*); par M. le docteur Ad. Gurlt, de Bonn........ 268

Travail analytique et industriel fait sur un pétrole d'Égypte; par M. Frédéric Weil.. 295

Six leçons sur la teinture des laines; par M. G. Jarmain (*Suite et fin*)... 297

Amalgame de cuivre adhérent au verre 312

Académie des sciences 313

SÉANCE DU 15 JANVIER. — Confirmation de l'élection de M. Th. Van Tieghem. — Exploration de la Grande-Syrte; par M. le capitaine Mouchez. — Sur la question de la nature et de la contagion de la maladie dite *fièvre typhoïde;* par M. Bouillaud. — Observations de M. Pasteur sur les maladies infectieuses. — Intervention de M. Quatrefages. — M. Chevreul intervenant aussi sur la question de la nature des ferments et sur la fermentation. — Expériences sur la coagulation de la fibrine; par M. A. Schmidt. — Effets des sulfocarbonates dilués sur les vignes; par M. J. Maistre. — Nouveau dérivé des matières albuminoïdes; par M. P. Schutzenberger. — Sur l'hiver de 1877 ; par M. Renou, etc., etc. 313

SÉANCE DU 22 JANVIER. — Craniologie ; par MM. Quatrefages et Hamy. — Recherches sur les eugénols substitués; par M. A. Cahours. — Sur l'avantage qu'il y aurait à remplacer la quinine par la cinchonidine, dans le traitement des fièvres intermittantes; par M. Weddell. — Élection de M. Fouqué en première ligne, pour remplacer M. Ch. Deville au Collége de France. — Sur la transmission des excitations dans les nerfs de sensibilité; par M. P. Bert. — Sur les propriétés physiologiques et thérapeutiques de la glycérine ; par M. A. Catillon. — Sur la fermentation de l'urine ; réponse à M. Ch. Bastian ; par M. Pasteur 316

Pages.

Séance du 29 janvier. — Recherches sur l'irisation du verre; par MM. Fremy et Clemandot. — Sur une nouvelle disposition des tiges de paratonnerres; par M. Jarriant. — Traitement des vignes phylloxérées par le sulfure de carbone fixé dans des matières pulvérulentes; par M. G. Fournet. — M. Maumené envoie une double table numérique dans l'espoir qu'on supprimera l'aréomètre de Baumé et qu'on le remplacera par le densimètre de Gay-Lussac. — Recherches sur les spectres des métaux à la base des flammes; par M. Gouy. — Sur la préparation des azotites alcalins; par M. A. Étard. — Sur la formation des eaux sulfureuses naturelles; par M. E. Planchud. — Réponse à M. le docteur Bastian; par M. L. Pasteur. — Sur les germes des bactéries en suspension dans l'atmosphère et dans les eaux; par MM. L. Pasteur et Joubert, etc., etc. ... 319

Séance du 5 fevrier. — Sur la préparation et l'emploi du liquide destiné à badigeonner les vignes atteintes de phylloxera; par M. Boiteau (œuf d'hiver). — Sur la présence de l'ammoniaque dans l'acier fondu; par M. Regnard. — Sur le principe actif du *Strophantus hispidus* ou *Inée;* par MM. E. Hardy et N. Gallois. — Des accidents immédiats déterminés par les injections de fuchsine dans le sang; par MM. V. Feltz et E. Ritter. — La fuchsine à l'Académie. — Sur l'anguillule intestinale; par M. Bavay. — Sources d'eau douce au fond des mers, moyen de les utiliser; par M. Toselli, etc., etc. ... 323

Séance du 12 février. — Découvertes de nouvelles planètes. — M. le général Morin se plaint que le *Compte-rendu* ait supprimé la discussion sur les manipulations chimiques qu'on fait subir aux aliments. — M. Pasteur rétablit ce qu'il avait dit sur la coloration artificielle des petits pois. — Élection d'un correspondant pour la section de minéralogie. — Sur certaines altérations du verre; par M. V. de Luynes. — Sur les corps organiques phosphorescents; par M. B. Radziszewski. — Sur les propriétés toxiques des sels de cuivre; par M. Bergeron. — Sur la transparence de l'eau du lac Léman. — Nitrification par les ferments organisés; par MM. Th. Schlœsing et Muntz. — M. le docteur Bastian et M. Pasteur. — Nouveau conflit. ... 324

Fabrication des sarrongs indiens, genre batick; par M. A. Schultz. 327

Sur le vrai sens des mots *fer* et *acier*; par M.-L. Gruner ... 329

Note sur une explosion de chaudière à vapeur survenue dans une raffinerie, à la Villette ... 331

Nouvelle pile au peroxyde de manganèse; par M. G. Leclanché ... 334

De l'action de l'acide salicylique dans le rhumatisme aigu; par M. le docteur J.-W. Moore ... 335

Correspondance ... 335

Lettre de M. Méhay ... 335

Publications nouvelles ... 336

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Librairie V. Adrien Delahaye, place de l'École-de-Médecine.

Médecins et clients, par le Dr Notta, chirurgien de l'hôpital de Lisieux. — Deuxième édition. — 1 vol. in-18 de 178 pages. — Prix : 2 fr. 50 c.

La spermatorrhée, par le Dr Pouillet. — 1 vol. in-18 de 260 pages. — Prix : 3 fr. 50 c.

Etude expérimentale et clinique sur l'action physiologique de la morphine, par Léopold Calvet. — Brochure in-8° de 80 pages. — Prix : 2 francs.

Librairie Lacroix, 54, rue des Saints-Pères.

Dictionnaire industriel à l'usage de tout le monde. — Supplément aux deux volumes parus. — Deux livraisons ont paru. — Prix de chaque livraison : 1 franc.

NOUVEAU PROCÉDÉ

POUR LA

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE PURETÉ DES DISSOLUTIONS SUCRÉES

Par M. Paul Casamajor,

Ingénieur-chimiste de la raffinerie Havemeyer et Elder, à Brooklym (1), près New-York; bibliothécaire de la Société chimique américaine, ancien élève de l'École centrale des arts et manufactures de Paris.

PREMIÈRE PARTIE

La description de mon procédé pour le dosage du sucre dans ses dissolutions parut d'abord en anglais, dans les numéros d'octobre et de novembre 1873 de l'*American Chemist,* sous le titre de : Testing sugar solutions by means of areometer and the optical saccharometer. J'eus l'occasion de revenir sur le même sujet d'abord dans le numéro de février 1874, dans un Mémoire ayant pour titre : *On the formula of Francœur for converting the indications of Baume's areometer into corresponding specific gravities*, et plus tard, dans le numéro de juin de la même année, dans un autre Mémoire intitulé : *On the expansion of sugar solutions by heat.*

Le présent Mémoire, que j'adresse au *Moniteur scientifique*, n'est pas une traduction des précédents. J'ai eu à refondre entièrement la matière. J'ai changé beaucoup de choses; j'en ai supprimé d'autres, et j'ai dû en ajouter un grand nombre.

La question de déterminer la quantité de sucre dans une dissolution peut se présenter sous deux aspects. Ou bien on peut se proposer de trouver la quantité de sucre contenue dans une quantité donnée de la dissolution telle qu'elle est; ou bien de trouver la quantité de sucre dans la matière totale en dissolution dans l'eau. Cette dernière quantité est ce qu'on est convenu d'appeler le *coefficient de pureté.* C'est ordinairement ce dernier problème qui se présente aux fabricants et raffineurs, qui, ayant des dissolutions contenant des quantités d'eau très-variables, sont forcés de les réduire par la pensée à un état uniforme pour pouvoir les comparer entre elles. Cet état uniforme pourrait être une dissolution d'un poids spécifique déterminé, mais il est plus simple et plus commode de regarder les matières en dissolution comme étant entièrement privées d'eau.

Pour fixer les idées, je supposerai qu'on ait plusieurs dissolutions de poids spécifiques différents, dissolutions ne contenant que du sucre prismatique chimiquement pur et de l'eau distillée. Si on se propose de déterminer la quantité de sucre dans 100 grammes de ces diverses dissolutions, on trouve des résultats très-variables. Si, au contraire, on se demande quelle est la quantité de sucre dans 100 grammes de la matière en dissolution, on trouvera dans chaque cas le même résultat, c'est-à-dire 100 pour 100.

Pour reconnaître la quantité de sucre dans 100 parties d'une dissolution, il faut traiter la dissolution comme on traiterait toute autre matière sucrée, c'est-à-dire en prendre 16^{gr}.35 si on a un saccharimètre Soleil-Duboscq, ou bien 26^{gr}.048 si on a un instrument Soleil-Ventzke et dissoudre telle quantité qu'on aura prise dans l'eau, de façon que la dissolution occupe 100 centimètres cubes. En mettant cette dissolution dans le saccharimètre, le résultat donné sera le nombre de grammes de sucre dans 100 grammes de la dissolution.

Si, au lieu de cela, on veut connaître la quantité de sucre dans 100 grammes de la matière en dissolution, on peut suivre une des deux voies suivantes :

(*a*). — On peut prendre la densité de la dissolution sucrée par un aréomètre. Si cet aréomètre est celui de Balling ou de Brix, il donnera immédiatement la quantité de matière (sucre et impuretés) contenue dans la dissolution. Si l'aréomètre qu'on a est celui de Baumé,

(1) Cette raffinerie, que l'on peut considérer comme la plus importante du monde, traite trois cent mille kilogrammes de sucre par jour, soit *cent dix millions* de kilogrammes par an.

ou bien s'il indique les poids spécifiques, on peut trouver le degré de Balling ou de Brix correspondant au moyen de tables qu'on trouve dans plusieurs ouvrages, ou au moyen de formules que nous donnerons dans la suite.

De cette dissolution, dont on connaît la densité, on prend 16gr.35 ou 26.048, suivant qu'on a un saccharimètre de Duboscq ou de Ventzke et on étend d'eau la quantité qu'on aura prise jusqu'à ce qu'on en ait 100 centimètres cubes. Après l'avoir décolorée et clarifiée s'il y a lieu, on met la dissolution dans le tube du saccharimètre. Si, maintenant, on divise le centième de sucre pur donné par le saccharimètre par le centième de sucre impur donné par l'aréomètre, le résultat sera le *coefficient de pureté*, ou bien le poids de sucre pur dans 100 grammes du sucre impur de la dissolution.

(*b*). — La quantité de sucre pur dans la matière en dissolution peut aussi se trouver sans employer la balance, en se servant uniquement d'un aréomètre et du saccharimètre optique.

Il y a deux procédés qui suivent cette voie, celui de Ventzke, que je décrirai brièvement, et le mien, dont le présent Mémoire doit donner une description détaillée.

Le procédé de Ventzke est basé sur ce fait que si on dissout 26gr.048 de sucre pur et sec dans l'eau distillée, de façon que la dissolution occupe 100 centimètres cubes à 17° $^1/_2$ centigrades, elle aura le poids spécifique de 1.1, l'eau étant = 1. Les plaques de quartz du saccharimètre de Ventzke ont des épaisseurs telles que cette dissolution donne, dans ce saccharimètre, 100 degrés — ou 100 pour 100 de l'échelle.

Pour trouver la teneur en sucre d'une matière en dissolution, Ventzke étend cette dissolution jusqu'à ce que son poids spécifique soit 1.1 à la température de 17° $^1/_2$ centigrades. Si, maintenant, on place cette dissolution dans le saccharimètre, le nombre indiqué sur l'échelle représentera le nombre de centièmes de sucre pur dans la matière en dissolution, ou bien le *coefficient de pureté*. Comme ce n'est pas chose facile d'obtenir toujours une dissolution sucrée du poids spécifique 1.1 à la température de 17° $^1/_2$ centigrades, Ventzke a donné une table qui permet de trouver les poids spécifiques qui correspondent à d'autres températures. Par exemple la dissolution qui, à la température de 17° $^1/_2$ centigrades, a un poids spécifique de 1.1, à la température de 14 degrés centigrades a un poids spécifique de 1.1008, à celle de 9 degrés centigrades, de 1.1018 et à celle de 30 degrés centigrades, de 1.0964.

Le besoin d'obtenir un instrument qui indique 100 degrés avec une dissolution de sucre pur, ayant un poids spécifique de 1.1 à la température de 17° $^1/_2$ centigrades, a donné lieu aux saccharimètres de Ventzke. On ne peut regretter que ces instruments existent, car ceux que font les bons fabricants de Berlin sont certainement les meilleurs saccharimètres qu'on puisse trouver; mais je ferai remarquer qu'il est tout aussi facile d'obtenir la dissolution sucrée ayant le poids spécifique de 1.063, qui correspond à 16gr.35 dans 100 centimètres cubes de dissolution à 17 $^1/_2$ centimètres cubes, que d'obtenir la dissolution ayant le poids spécifique de 1.1. Ce qui me porte à faire cette observation est que beaucoup de gens ont le saccharimètre Soleil-Duboscq, et s'il leur prenait envie d'employer le procédé de Ventzke, ils trouveront que c'est chose facile en employant un aréomètre avec une tige très-mince, ayant une échelle s'étendant depuis 1.0600 jusqu'à 1.0640, et se servant de la table suivante qui donne, de degré en degré, les poids spécifiques que doit avoir la dissolution qui, à 17° $^1/_2$ centigrades, a celui de 1.063.

DEGRÉ CENTIGRADE	POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉ CENTIGRADE	POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉ CENTIGRADE	POIDS SPÉCIFIQUE
10° $^1/_2$........	1.0638	17° $^1/_2$........	1.0630	24° $^1/_2$........	1.0616
11° $^1/_2$........	1.0637	18° $^1/_2$........	1.0628	25° $^1/_2$........	1.0614
12° $^1/_2$........	1.0637	19° $^1/_2$........	1.0626	26° $^1/_2$........	1.0611
13° $^1/_2$........	1.0636	20° $^1/_2$........	1.0625	27° $^1/_2$........	1.0609
14° $^1/_2$........	1.0634	21° $^1/_2$........	1.0623	28° $^1/_2$........	1.0607
15° $^1/_2$........	1.0633	22° $^1/_2$........	1.0621	29° $^1/_2$........	1.0604
16° $^1/_2$........	1.0632	23° $^1/_2$........	1.0619	30° $^1/_2$........	1.0601

Dans la troisième partie, on trouvera les données qui permettent de calculer cette table.

Quoique le procédé de Ventzke soit très-simple en principe, il prend du temps dans la pratique et exige beaucoup de tâtonnements.

La conséquence est que celui qui s'en sert est toujours tenté de ne pas y mettre tous les soins que le procédé exige. Si la température de la dissolution sucrée est très-différente de celle de l'eau qu'on emploie pour l'étendre, chaque addition d'eau ou de dissolution sucrée affecte non-seulement le poids spécifique, mais encore la température, ce qui oblige à essayer plusieurs fois si on veut obtenir un résultat correct. En outre il faut que les dissolutions aient un poids spécifique déterminé, ce qui exclut l'analyse de celles qui ont une densité moindre, telles que les eaux de lavage et les jus sucrés des végétaux.

Le procédé que je décrirai dans la troisième partie de ce Mémoire n'est pas exposé à ces objections; car, dans tous les cas, on ne fait qu'une seule observation avec l'aréomètre et une seule avec le thermomètre, et il n'y a pas de limites aux densités des dissolutions dont on peut faire l'essai.

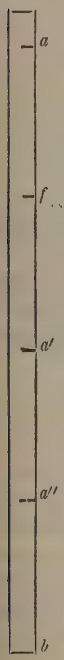
DEUXIÈME PARTIE

DES ARÉOMÈTRES

Avant de donner une description de mon procédé, il est nécessaire de dire quelques mots des aréomètres pour établir des formules qui nous seront utiles dans la suite.

Les aréomètres qu'on trouve dans le commerce se composent de deux parties, l'une renflée et l'autre cylindrique; cette dernière est la tige sur laquelle se trouve l'échelle qui sert à la lecture du point d'affleurement. Plus la partie renflée a de volume et moindre est le diamètre de la tige, plus grande est la sensibilité de l'instrument.

Pour examiner ce qui nous concerne dans la théorie des aréomètres, nous allons supposer qu'au lieu d'une partie renflée et une autre cylindrique, nous avons un instrument dont la forme est celle d'un cylindre géométrique et dont la légèreté est telle que, mis dans l'eau distillée à la température normale, le point d'affleurement se trouvera un peu au-dessous de son extrémité supérieure.



Ce point, que nous désignerons par a, est un point de repère important; il est toujours le point le plus élevé des échelles d'aréomètres dont on se sert pour les liquides plus denses que l'eau.

Pour que, dans une position quelconque, l'instrument reste en équilibre, il faut que le poids du liquide déplacé soit égal à son propre poids. Si donc on vient à plonger l'instrument dans un liquide dont le poids spécifique soit double de celui de l'eau, l'instrument affleurera au point a' tellement placé que $a'b = \frac{ab}{2}$, parce que l'instrument est un cylindre géométrique et les volumes des liquides déplacés sont proportionnels aux longueurs des parties submergées.

Le poids spécifique de l'eau étant 100, nous marquerons ce nombre au point a et, pour la même raison, nous écrirons 200 au point a'.

De même, si on avait un liquide quatre fois plus pesant que l'eau, l'instrument plongé dans ce liquide descendrait jusqu'à a'', placé tellement que $a''b = \frac{ab}{4}$. Au point a'' nous écrivons sur l'échelle 400.

Si nous divisons l'échelle de façon à avoir les poids spécifiques qui correspondent aux points d'affleurement, nous verrons que si dans l'espace $a\ a'$ nous avons 100 divisions, dans l'espace $a'\ a''$, qui n'est que la moitié de $a\ a'$, nous aurons 200 divisions, d'où il suit que la longueur moyenne des divisions entre a et a' sera quatre fois plus grande que la longueur moyenne des divisions entre a' et a''. En faisant le même calcul pour toutes les parties de l'échelle, on verra que la longueur des divisions diminue progressivement. L'échelle est donc *à divisions inégales*.

D'autre part, on pourrait diviser la longueur $a\ b$ en parties égales entre elles en partant de a comme 0 et on appellerait ces divisions des *degrés*. Dans ce cas on a une échelle

que nous appellerons *à divisions égales*. Or, la plupart des aréomètres ont des divisions égales. Ceux qui concernent particulièrement les fabricants de sucre sont l'aréomètre de Baumé et l'aréomètre saccharimètre, qui donne dans une dissolution de sucre, à la température normale, les centièmes de sucre en poids que contient la dissolution. Les divisions de ce dernier aréomètre ne devraient pas être égales entre elles, mais tous ceux qu'on trouve dans le commerce sont ainsi divisés.

Nous reviendrons sur ce sujet dans la suite.

L'aréomètre de Baumé, construit d'après les règles données par Baumé lui-même, doit avoir son 0 au point d'affleurement correspondant à l'eau. Le point 15 degrés est donné par une dissolution contenant 15 parties de chlorure de sodium pour 85 parties d'eau. En divisant l'espace entre 0 et 15 degrés en quinze parties égales, on obtient, pour chaque partie, une longueur appelée *degré*, qu'on peut porter ensuite sur tout le reste de la tige, pour obtenir l'échelle de l'instrument.

Francœur et Dulong trouvèrent que le poids spécifique de la dissolution de sel marin contenant 15 de sel pour 85 d'eau était de 1.109.

Mes expériences ont confirmé ce résultat. Francœur nous a donné une formule qui relie l'indication de l'aréomètre Baumé au poids spécifique du liquide; cette formule est :

$$P = \frac{152}{152 - d},$$

dans laquelle P est le froid spécifique et d le degré de l'aréomètre de Baumé.

Nous pouvons nous assurer que cette formule est correcte en retournant à notre aréomètre ayant la forme d'un cylindre géométrique. Le point a correspondra au 0 de l'échelle pendant que nous indiquerons par f le point correspondant à 15 degrés Baumé. Entre a et f il y aura donc quinze divisions, et on peut se demander combien de divisions il y aura entre a et b, si on prolongeait les divisions jusqu'à l'extrémité inférieure.

Appelons X le nombre de divisions entre a et b, alors X — 15 en sera le nombre entre f et b. Comme le volume de la partie qui plonge est en raison inverse des poids spécifiques des liquides, et comme, à cause de la forme cylindrique de l'instrument, les volumes sont proportionels aux longueurs, il s'ensuit que :

$$X = X - 15\,(1.109)$$

$$X\,(1.109 - 1) = 15 \times 1.109$$

$$0.109\,X = 16.635$$

$$X = \frac{16.635}{109} = 152.6.$$

En négligeant la fraction, nous avons 152 pour le nombre de divisions ou degrés Baumé entre a et b.

Pour trouver le poids spécifique correspondant à un degré quelconque d, on doit se rappeler que le nombre de divisions au-dessous de d est 152 — d, et comme le poids spécifique est inversement proportionnel à la longueur de la partie plongeante et que le poids spécifique 1 correspond à 152, nous aurons :

$$152 = (152 - d)\ P$$

d'où

$$P = \frac{152}{152 - d}.$$

Il arrive cependant que cette formule, qui est correcte pour l'aréomètre établi par Baumé, ne l'est plus pour celui dont on se sert aujourd'hui et qui porte son nom. C'est que pour construire ce dernier instrument on ne se sert nullement de la règle donnée par Baumé. On établit bien le zéro au moyen de l'eau distillée, mais on ne se sert pas de chlorure de sodium pour établir le point 15 degrés. Au lieu de cela, on établit le point correspondant à 66 degrés en se servant de l'acide sulfurique monohydraté. En prenant le poids spécifique de cet acide et faisant le même calcul qu'avant, on trouve :

$$X = (X - 66)\ 1.845$$

$$0.845\ X = 1.845 \times 66 = 121.77$$

$$X = \frac{121.77}{845} = 144.02$$

au lieu de 152.6.

Nous trouvons donc, pour l'aréomètre de Baumé tel qu'on le vend aujoud'hui, que le rapport entre le poids spécifique et le degré correspondant de l'aréomètre se trouve par la formule :

$$P = \frac{144}{144 - d}.$$

Dans l'*American chemist*, de février 1874, j'ai recherché la cause du changement survenu dans l'aréomètre de Baumé. Je renvoie à l'endroit cité ceux qui seraient curieux d'examiner cette question plus longuement.

Comme l'aréomètre de Baumé est celui qu'on emploie le plus communément dans l'industrie, il est souvent important de convertir ses indications en poids spécifiques correspondants. Dans le but d'opérer ces conversions, on met des tables dans les ouvrages pharmaceutiques, technologiques, etc. Il arrive cependant qu'on ne dit pas si l'aréomètre de Baumé dont on se sert est l'ancien ou le nouveau. La valeur que nous avons appelée X peut être 144, 145, 145.4 ou bien 152. Heureusement il est très-facile de connaître la valeur de X dans une table que l'on a sous les yeux. On n'a pour cela qu'à remarquer quel est le degré Baumé qui est exprimé pour un nombre égal à la fraction décimale du nombre donnant le poids spécifique. On n'aura qu'à multiplier par 100 le nombre exprimant ce poids spécifique et on aura la valeur de X. Si, par exemple, on trouve que 52° Baumé = 1.52 *p* spécifique, on aura X = 152, car alors il est évident que dans la formule

$$P = \frac{152}{152 - d}$$

si nous faisons $d = 52$, P sera égal à 1.52.

De même si 44° B = 1.44 p. spécique, dans la formule

$$P = \frac{144}{144 - d}$$

en faisant $d = 44$, nous aurons P = 1.44.

Pour déterminer les coefficients de pureté je n'emploie ni l'aréomètre de Baumé ni celui qui indique les poids spécifiques. Je trouve plus commode d'employer un aréomètre qui donne le nombre de grammes et de dixièmes de gramme de sucre dans 100 grammes de dissolution. Cet aréomètre est à peu près le même que celui de Balling ou de Brix, et dans la suite je l'appellerai aréomètre de Balling. Celui dont je me sers habituellement indique depuis 5 pour 100 jusqu'à 15 pour 100, et les divisions sont portées au dixième. ce qui est suffisamment délicat pour l'analyse des dissolutions sucrées.

Une échelle qui indiquerait les centièmes de sucre dans 100 grammes de dissolutiOn ne devrait pas avoir des divisions égales entre elles. Si on appelle D le degré Balling au centième de sucre et d le degré Baumé correspondant, on aura très-approximativement le rapport de ces deux quantités entre 0 et 45° Baumé par la formule : $D = 1.8\ d + 0.002\ d^2$.

Pour plus de simplicité, j'ai adopté un aréomètre dont les divisions sont égales entre elles et qui vont de 5 à 15 degrés. En adoptant comme rapport du degré de cet instrument à celui de Baumé :

$$D = 1.085\ d,$$

l'erreur qu'on commet est négligeable dans un instrument de ce genre.

En remplaçant dans la formule déjà donnée :

$$P = \frac{144}{144 - d}$$

la quantité d par sa valeur, $\frac{D}{1.805}$, nous aurons pour le poids spécifique correspondant à un certain degré de Balling :

$$P = \frac{259.9}{259.9 - D},$$

ce qui est très-approximativement :

$$P = \frac{260}{260 - D},$$

d'où

$$D = 260 - \frac{260}{P}.$$

Pour construire cet aréomètre, il faut peser une certaine quantité de sucre; disons 5 grammes, ajouter 95 grammes d'eau et agiter jusqu'à dissolution complète. Si on maintient ensuite cette dissolution à la température normale (en France, on adopte 15 degrés centigrades, et en Allemagne 17° $^1/_2$ centigrades), on aura, en y plongeant l'aréomètre, le point d'affleurement correspondant à 5 degrés, ou 5 centièmes. Si maintenant on prend de même 15 grammes de sucre bien sec et pur et 85 grammes d'eau, on aura une dissolution qui, ramenée à la température normale, donnera le point d'affleurement correspondant à 15 degrés. On n'aura maintenant qu'à diviser l'espace entre 5 degrés et 15 degrés en dix parties égales et chacune des dix parties en dixièmes, pour avoir l'échelle de l'aréomètre dont il est question et que j'appellerai l'*aréomètre Balling*.

Au moyen d'un aréomètre construit suivant ces données, il est facile d'en faire construire d'autres. La facilité de sa construction et les nombres plus simples et commodes qu'il fournit m'ont engagé à l'adopter de préférence à celui qui indique les poids spécifiques. On peut juger de ce dernier point en comparant les nombres suivants :

Échelle de Belling...............	12	12.1	12.2	12.3
Poids spécifique correspondants....	1.0488	1.0492	1.0496	1.0501

TROISIÈME PARTIE.

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE PURETÉ DES DISSOLUTIONS SUCRÉES

Si dans une dissolution de sucre brut nous plaçons l'aréomètre dont nous venons de parler, il indiquera le nombre de grammes et dixièmes de grammes de sucre impur dans 100 *grammes* de la dissolution. Si nous voulons connaître la quantité de sucre impur dans 100 *centimètres cubes* de la dissolution, il faudra multiplier l'indication de l'aréomètre par le poids spécifique de la dissolution, l'eau étant = 1.

En suivant la notation déjà adoptée et appelant D le degré de l'aréomètre Balling et P le poids spécifique, la quantité de sucre impur dans 100 centimètres cubes de la dissolution sera désignée par $P \times D$.

Si maintenant on se demande quelle est la quantité de sucre pur contenu dans 100 centimètres cubes de cette dissolution, on devra avoir recours au saccharimètre optique pour résoudre la question. Si on a un saccharimètre de Duboscq, il faudra se rappeler que 100 degrés de cet instrument représentent 16^{gr}.35 de sucre dans 100 centimètres cubes de dissolution, et par conséquent 1 degré représente 0^{gr}.1635 dans 100 centimètres cubes. L'indication de sucre pur dans une dissolution est donc obtenue en multipliant l'indication du saccharimètre optique, S, par 1635.

Le rapport du sucre pur au sucre impur, ou le coefficient de pureté, sera donc :

$$\frac{S \times 0.1635}{P \times D}.$$

On est dans l'usage de représenter les centièmes de sucre par des nombres entiers plutôt que par des fractions, et on exprime 25 pour 100 par 25 et non par 0.25 ; 48 pour 100 par

48 et non 0.48, etc. Il faudra donc multiplier la quantité ci-dessus par 100, ce qui nous donnera pour le coefficient de pureté

$$\frac{S \times 16.35}{P \times D},$$

quantité qu'on peut aussi écrire :

$$S \times \frac{16.35}{P \times D},$$

expression dans laquelle on voit que le coefficient de pureté s'obtient en multipliant l'indication du saccharimètre par un facteur $\frac{16.35}{P \times D}$.

Si nous plaçons les uns à la suite des autres, dans une colonne verticale, les nombres qui correspondent à D, et exprimés en degrés et dixièmes de degrés Balling, et que, vis-à-vis de chacun de ces nombres, nous placions dans une autre colonne les valeurs obtenues en calculant $\frac{16.35}{D \times P}$, nous formerons une table qui nous donnera très-facilement le coefficient de pureté d'une dissolution sucrée quelconque. En effet, si on a une dissolution de sucre à essayer, on n'aura d'abord qu'à y plonger l'aréomètre qui donne le dixième de pour cent de sucre impur dans la dissolution; en nous rapportant à notre table, nous trouverons vis-à-vis du nombre exprimant cette quantité celui qui représente $\frac{16.35}{D \times P}$, que nous appellerons le *facteur*, et par lequel nous multiplierons le nombre qu'indiquera le saccharimètre. Le produit obtenu est le coefficient de pureté.

Si au lieu d'un saccharimètre de Dubosq on en a un de Ventzke, on pourra voir de la même façon que le coefficient de pureté sera représenté par

$$\frac{S \times 26.048}{D \times P},$$

et on pourra former une table de facteurs en mettant, vis-à-vis de chaque valeur de D, les nombres qui correspondent à $\frac{26.048}{D \times P}$. En multipliant les données du saccharimètre optique par ces facteurs, on obtiendra de même les coefficients de pureté.

On trouvera à la fin de ce travail une table marquée Duboscq, dans laquelle on trouve les facteurs pour les degrés et dixièmes de degré de l'aréomètre depuis 5 jusqu'à 15 degrés. On y trouvera aussi une autre table marquée Ventzke, avec les facteurs qui correspondent aux divisions du même aréomètre. Chacune de ces tables s'emploiera avec le saccharimètre dont elle porte le nom.

Si on avait à trouver des facteurs pour d'autres divisions de l'aréomètre, on pourrait s'éviter de rechercher les poids spécifiques qui correspondent aux degrés Balling, en se servant de la formule donnée dans la seconde partie :

$$P = \frac{260}{260 - D}.$$

Si on remplace P par sa valeur dans $\frac{16.35}{P \times D}$, on obtient pour la valeur du facteur :

$$\frac{16.35 - 0.0628\ D}{D}.$$

De même en remplaçant P par sa valeur dans la quantité $\frac{26.048}{D \times P}$ on aura :

$$\frac{26.048 - 0.1001\ D}{D}.$$

On ne fera pas une erreur sensible en prenant :

$$\frac{26.048 - 0.1\ D}{D}.$$

Si au lieu de l'aréomètre Balling on se trouve en avoir un qui indique les poids spécifiques, il faudra faire une table dans laquelle devant chaque valeur de P on trouve le nombre correspondant à $\frac{16.35}{P \times D}$, si on a un instrument de Duboscq.

On facilitera les calculs en se rappelant que $D = 260 - \frac{260}{P}$, ce qui donne pour le facteur $\frac{16.35}{P \times D}$, la valeur :

$$\frac{0.0628}{P - 1}.$$

Quand on se sert d'un saccharimètre de Ventzke, le facteur $\frac{26.048}{P \times D}$ deviendra de le même façon :

$$\frac{0.1}{P - 1}.$$

Pour compléter ce qui vient d'être dit, je ferai remarquer que si on avait à se servir d'un aréomètre de Baumé, on aurait le facteur correspondant à chaque division de cet instrument en se rappelant ce que nous avons déjà trouvé, que

$$P = \frac{144}{144 - d},$$

et que

$$D = 1.805 \ d.$$

En remplaçant ces valeurs dans l'expression $\frac{16.35}{P \times D}$, on aura :

$$\frac{9.0432 - 0.0628 \ d}{d},$$

et les remplaçant dans l'expression $\frac{26\ 048}{P \times D}$, on aura :

$$\frac{14.414 - 0.1 \ d}{d}.$$

La description qui précède donne l'esprit de la méthode pour la détermination du coefficient de pureté d'une dissolution sucrée. Il ne sera pas inutile de remarquer que plus les dissolutions sont étendues, plus les facteurs seront des nombres élevés. On a donc intérêt à ne pas avoir des dissolutions trop étendues, parce que dans ce cas on multiplie l'erreur d'observation du saccharimètre par un nombre trop élevé.

On sera cependant souvent obligé d'employer des dissolutions étendues, quand on en a de trop foncées parce qu'elles sont plus faciles à décolorer que des dissolutions plus denses. L'erreur qu'on commet dans ce cas est moindre que celle que donne une dissolution trop foncée dans le saccharimètre.

Correction de la température. — Dans le but de présenter les choses dans leur plus grande simplicité, je n'ai encore rien dit de l'erreur qu'on commet en ne tenant aucun compte de la température du liquide au moment d'en observer la densité avec l'aréomètre.

En France, on prend habituellement pour la température normale 15° centigrades, tandis qu'en Allemagne on a adopté 17° $^1/_2$ centigrades, qui correspond à 14° Réaumur. Quelle que soit celle de ces températures qu'on adopte, il faut convertir les indications de l'aréomètre à une température quelconque à ce qu'elles seraient à la température normale.

J'ai rendu compte, dans un Mémoire publié dans l'*Américan chemist* du mois de juin 1874, sous le titre de : *On the expansion of sugar solutions by heat*, des recherches que je me vis obligé de faire pour déterminer les dilatations causées par la chaleur dans les dissolutions sucrées. Mon but étant de comparer les dilatations de l'eau avec celles de dissolutions sucrées

assez faibles pour être introduites directement dans le saccharimètre, je pris avec un *dilatomètre* la dilatation totale d'un volume d'eau depuis 5° centigrades jusqu'à 45° centigrades; quantité que je divisai ensuite par 40, pour avoir la dilatation pour un changement de température de 1 degré centigrades. La quantité ainsi obtenue fut divisée par le nombre de centimètres cubes dans le volume qu'on avait pris.

Le quotient de cette nouvelle division est la dilatation moyenne de 1 centimètre cube d'eau pour 1° centigrade, depuis 5° centigrades jusqu'à 45° centigrades. Cette dilatation moyenne va nous servir pour trouver certaines données dont nous avons besoin. Après nous en être servis nous l'abandonnerons pour adopter les dilatations réelles de degré en degré.

Les dilatations obtenues en se servant d'un dilatomètre de verre ne sont que les dilatations relatives par rapport au verre. On obtient les dilatations absolues en ajoutant la dilatation absolue du verre, qui pour 1 centimètre cube et pour une augmentation de 1° centigrade est $0^{cc}.000026$. Il faut dire cependant que c'est la dilatation relative que nous voulons parce que, pour nous, il ne s'agit que de corriger les indications d'un aréomètre de verre.

Un grand nombre d'expériences me donnèrent pour la dilatation relative moyenne de 1 centimètre cube d'eau pour 1° centigrade entre 5° centigrades et 45° centigrades le chiffre $0^{cc}.00021$. Pour la dilatation d'une dissolution sucrée ayant 23 pour 100 de sucre en poids $0^{cc}.00023$. Pour la dissolution contenant 11 $^1/_2$ pour 100 de sucre, qui est la moyenne, j'ai trouvé 0.000215 au lieu de 0.0022. Pour des dissolutions de sucre brut, les résultats ont été les mêmes que pour le sucre raffiné.

Pour appliquer ces chiffres à la correction des aréomètres Balling, il faut examiner ce qui arrive quand on plonge un aréomètre dans un liquide dont on fait varier la température. Si, la température augmente, l'aréomètre se dilatera ainsi que le liquide, mais les choses se passeront comme si le volume de l'aréomètre ne variait pas et que la dilatation du liquide était seulement sa dilatation relative. Comme le poids de l'aréomètre ne varie pas par l'effet de la chaleur, le poids d'eau déplacée reste le même, et la dilatation relative du liquide est exactement indiqué par le volume de la partie de la tige qui se submergera en outre de la partie déjà submergée. Si nous avons un aréomètre qui pèse exactement 1 gramme, à 4° centigrades, il déplacera exactement 1 centimètre cube d'eau. Si nous admettons que 1 centimètre cube d'eau se dilate de $0^{cc}.00021$ pour une augmentation de 1° centigrade, notre aréomètre déplacera $1^{cc}.00021$ à 5° centigrades; 1.00042 à 6° centigrades, etc. De même si notre aréomètre déplace un volume d'eau égal à 260 unités à une température donnée, il déplacera $260 + 0.00021 \times 260 = 260.0546$ unités du même genre quand la température du liquide s'élèvera de 1 degré. Or, nous avons vu que notre aréomètre de Balling est tel que si on lui donnait la forme d'un cylindre géométrique et on prolongeait les divisions jusqu'à son extrémité inférieure, on aurait 260 divisions ou degrés. Conséquemment, pour chaque augmentation de température de 1° centigrade, l'aréomètre va s'enfoncer de 0.0546 de degré.

Il nous reste à considérer que les divisions de l'aréomètre augmentent de haut en bas; par conséquent plus il s'enfonce, moins ses indications seront élevées, et que pour chaque augmentation de température de 1 degré il indiquera en moins une fraction de degré égale à 0.0546. Nous serons donc obligés d'ajouter cette quantité à l'indication de l'aréomètre autant de fois qu'il y a de degrés de température au-dessus de la normale.

Si au lieu d'une élévation de température il s'agit d'un abaissement, on retranchera cette quantité au lieu de l'ajouter.

Si au lieu d'avoir affaire à l'eau, il s'agit d'un liquide ayant 23 pour 100 de sucre en poids, et si nous y plongeons notre aréomètre, il s'enfoncera jusqu'à 23 degrés et au-dessous de ce point il y aura un nombre de divisions égal à $260 - 23 = 237$. Comme nous avons trouvé que la dilatation relative de la dissolution contenant 23 pour 100 de sucre est 0.00023, nous saurons, en raisonnant de la même façon qu'auparavant, que pour une augmentation de 1° centigrade l'aréomètre s'enfoncera de $237 \times 0.00023 = 0.0545$. Nous sommes donc arrivés à ce résultat remarquable : *que la correction de température est la même pour l'eau que pour la dissolution ayant* 23 *pour* 100 *de sucre*. Cette correction doit donc être sensiblement la même pour tous les points intermédiaires, ce qui nous permet de dresser la table suivante, dont la

première colonne donne la différence entre la température qu'on a observée et la température normale, pendant que la seconde colonne donne les multiples de 0.0545 qu'on ajoutera à l'indication de l'aréomètre si la température observée est au-dessus de la température normale, et qu'on retranchera si elle est au-dessous.

Différence entre la température observée et la température normale.	Quantité à ajouter ou à déduire.
1 degré	0.054
2 —	0.109
3 —	0.163
4 —	0.218
5 —	0.272
6 —	0.327
7 —	0.381
8 —	0.436
9 —	0.490
10 —	0.545
11 —	0.600
12 —	0.654
13 —	0.708
14 —	0.762
15 —	0.817

Dans la pratique, cette table suffit pour les corrections qu'on a à faire généralement. Depuis deux ans que je me sers du procédé pour la détermination du coefficient de pureté, il m'est rarement arrivé d'avoir des températures supérieures à 27° centigrades ou inférieures à 14 degrés. Il faut dire que je me sers d'eau glacée pour étendre les dissolutions, quand, en mettant la main sur l'éprouvette, je juge qu'elles sont trop chaudes. Il se trouve que dans ces limites la dilatation moyenne entre 5 degrés et 45° centigrades ne donne pas d'erreur sensible et les résultats obtenus à ces diverses températures sont très-concordants pour une même dissolution. J'aurai bientôt l'occasion de démontrer que l'erreur est très-petite en comparant la table que je viens de donner à d'autres que je donnerai dans la suite.

Si on se trouvait obligé d'essayer des dissolutions à des températures très-différentes de celles que je viens de citer, on commettrait des erreurs graves en prenant le module moyen de dilatation que j'ai adopté.

Cette considération m'a engagé à calculer des tables qui permettent d'avoir la correction pour une température quelconque entre 10° centigrades et 30°, et à donner la marche à suivre pour pouvoir faire ce calcul jusqu'à 100 degrés.

Le docteur Matthiesen publia, en 1866, dans les *Philosophical Transactions*, les résultats de ses beaux travaux sur la dilatation de l'eau et du mercure.

Il trouva pour la dilatation de l'eau à diverses températures, pour une augmentation de 1° centigrade, les nombres suivants, que j'extrais de la *Physique de Brooke* (1) :

DEGRÉS CENTIGRADES	DILATATION POUR 1° CENTIGRADE	DEGRÉS CENTIGRADES	DILATATION POUR 1° CENTIGRADE
5 degrés	0.000022	55 degrés	0.000503
10 —	0.000098	60 —	0.000538
15 —	0.000162	65 —	0.000572
20 —	0.000215	70 —	0.000604
25 —	0.000259	75 —	0.000634
30 —	0.000290	80 —	0.000662
35	0.000345	85 —	0.000689
40 —	0 000388	90 —	0.000714
45 —	0.000428	95 —	0.000737
50 —	0.000466	99 —	0.000755

(1) *Elements of Natural Philosophy by Charles Brooke. — London*, 1867, à la page 761.

J'ai trouvé la dilatation pour chaque degré de 5 degrés jusqu'à 45° centigrades, en réunissant par une courbe les points obtenus en prenant pour abcisses des distances proportionnelles aux températures et pour ordonnées des quantités proportionnelles aux dilatations. Cette courbe est très-régulière, ayant une légère concavité tournée vers le haut jusqu'à 35 degrés. Après cela elle devient brusquement moins concave et moins inclinée sur les abcisses. Les nombres suivants m'ont été donnés par cette courbe :

DEGRÉS CENTIGRADES	DILATATION POUR 1° CENTIGRADE	DEGRÉS CENTIGRADES	DILATATION POUR 1° CENTIGRADE
5 degrés.........	0.000022	26 degrés.........	0.000266
6 —	0.000036	27 —	0.000272
7 —	0.000052	28 —	0.000278
8 —	0.000068	29 —	0.000284
9 —	0.000084	30 —	0.000290
10 —	0.000098	31 —	0.000300
11 —	0.000112	32 —	0.000312
12 —	0.000124	33 —	0.000322
13 —	0.000138	34 —	0.000333
14 —	0.000150	35 —	0.000344
15 —	0 000162	36 —	0.000353
16 —	0.000173	37 —	6.000361
17 —	0.000184	38 —	0.000370
18 —	0.000194	39 —	0.000379
19 —	0.000205	40 —	0.000388
20 —	0.000215	41 —	0.000396
21 —	0.000224	42 —	0.000404
22 —	0.000233	43 —	0.000412
23 —	0.000242	44 —	0.000420
24 —	0.000250	45 —	0.000428
25 —	0.000259		

Au moyen de cette table, on peut calculer la correction à faire pour chaque degré de température au-dessus et au-dessous de la normale. J'ai construit deux tables de corrections en prenant pour température normale dans l'une 15° centigrades, et dans l'autre 17 degrés $^1/_2$.

Dans la première, j'ai dû prendre pour la correction correspondante a 16 degrés, celle qu'on trouve dans la table précédente, vis-à-vis de 16 degrés, moins la dilatation du verre = 0.000026, ce qui donne 0.000147. Pour 17 degrés, j'ai dû ajouter au nombre précédent celui qu'on trouve dans la table précédente vis-à-vis de 17, moins la dilatation du verre : 0.000184 — 0.000026 = 0.000158, ce qui donne 0.000147 + 0.000158 = 0.000305.

Pour avoir la dilatation totale correspondante à 18 degrés, on ajoute au nombre précédent celui qu'on trouve dans la table précédente vis-à-vis de 18 degrés, et en retranchant la dilatation du verre (0.000194 — 0.000026 = 0.000168).

En ajoutant 0.000168 au nombre 0.000305, correspondant à 17 degrés, on trouve 0.000473, qu'on met vis-à-vis de 18 degrés.

On forme de la même façon et progressivement tous les nombres donnant les corrections à faire pour toutes les températures entre 15 et 30 degrés. Pour les températures au-dessous de 15 degrés on trouve les corrections à faire de la même façon en partant de 14 degrés et allant de bas en haut dans la table.

Dans la troisième colonne de cette table, j'ai donné les nombres qui servent à faire les corrections de l'aréomètre Balling. Ils ont été obtenus en multipliant ceux de la deuxième colonne par 260, d'après les principes qui ont été déjà exposés.

Dans la deuxième table, j'ai pris pour température normale 17° $^1/_2$ centigrades et j'ai donné les corrections de degré en degré. J'ai pris pour 18° $^1/_2$ la moyenne entre les dilata-

tations à 18 et 19 degrés; pour 19° $^1/_2$ la moyenne entre les dilatations à 19 et 20 degrés; ainsi de suite.

PREMIÈRE TABLE DE CORRECTIONS (TEMPÉRATURE NORMALE 15 DEGRÉS CENTIGRADES)			DEUXIÈME TABLE DE CORRECTIONS (TEMPÉRATUE NORMALE 17 $^1/_2$ DEGRÉS CENTIGRADES		
TEMPÉRATURE CENTIGRADE	DILATATION TOTALE	CORRECTION DE L'ARÉOMÈTRE	TEMPÉRATURE CENTIGRADE	DILATATION TOTALE	CORRECTION DE L'ARÉOMÈTRE
10 degrés....	0.000492	0.127	10° $^1/_2$.......	0.000847	0.220
11 —	0.000420	0.109	11° $^1/_2$.......	0.000768	0.200
12 —	0.000334	0.086	12° $^1/_2$.......	0.000706	0.183
13 —	0.000236	0.062	13° $^1/_2$.......	0.000602	0.156
14 —	0.000124	0.032	14° $^1/_2$.......	0.000424	0.110
15 —	N.	N.	15° $^1/_2$.......	0.000294	0.075
16 —	0.000147	0.038	16° $^1/_2$.......	0.000152	0.039
17 —	0.000305	0.079	17° $^1/_2$.......	N.	N.
18 —	0.000473	0.123	18° $^1/_2$.......	0.000173	0.045
19 —	0.000652	0.169	19° $^1/_2$.......	0.000357	0.093
20 —	0.000841	0.218	20° $^1/_2$.......	0.000551	0.140
21 —	0.001039	0.269	21° $^1/_2$.......	0.000753	0.195
22 —	0.001246	0.323	22° $^1/_2$.......	0.000964	0.250
23 —	0.001462	0.380	23° $^1/_2$.......	0.001154	0.300
24 —	0.001686	0.438	24° $^1/_2$.......	0.001382	0.360
25 —	0.001945	0.506	25° $^1/_2$.......	0.001615	0.420
26 —	0.002185	0.567	26° $^1/_2$.......	0.001862	0.484
27 —	0.002431	0.631	27° $^1/_2$.......	0.002111	0.550
28 —	0.002683	0.697	28° $^1/_2$.......	0.002365	0.614
29 —	0.002941	0.764	29° $^1/_2$.......	0.002627	0.686
30 —	0.003205	0.833	30° $^1/_2$.......	0.002932	0.787

J'ai dit que les erreurs qu'on commettait en prenant le module de dilatation uniforme, 0.0546, pour l'aréomètre de Balling, étaient négligeables. Un grand nombre d'essais faits sur la même dissolution à des températures variant de 14 à 27° centigrades, qui sont les limites usuelles de la pratique, m'ont donné des résultats suffisamment concordants, et je ne me serais jamais occupé de changer ma table de correction de température si des recherches d'un autre genre, faites à des températures plus élevées, n'avaient nécessité d'employer des nombres plus exacts. Je donne à la suite un tableau qui montre les différences qu'il y a, entre les températures de 12° $^1/_2$ et 27° $^1/_2$ centigrades, à employer les dilatations variables ou le module constant dont j'avais fait usage. Pour s'expliquer comment il peut se faire que ces différences soient aussi petites, il faut observer que la dilatation moyenne est celle qui correspond à 19° $^1/_2$ centigrades et que cette température n'est pas très-éloignée des températures extrêmes, 12° $^1/_2$ et 27° $^1/_2$.

Pour apprécier la valeur des différences entre les deux résultats de la table suivante, il faut se rappeler que les aréomètres ne sont pas des instruments de précision et qu'il est très-difficile de les avoir exacts à moins de $^1/_{10}$ de degré Balling. J'ai pris pour température normale 17° $^1/_2$ centigrades, parce que c'est celle dont je me suis toujours servi. (Voir le tableau ci-après, p. 239.)

Décoloration des dissolutions. — Comme on a rarement a faire à des dissolutions assez claires pour être introduites directement dans le saccharimètre, il nous faut examiner la question de les décolorer. On se sert généralement, dans ce but, de sous-acétate de plomb, qui donne presque toujours de bons résultats. On se sert aussi de noir animal, mais c'est un agent qui exige des précautions. Le docteur Scheibler, de Berlin, appela, il y a quelques

années, l'attention sur l'affaiblissement du degré saccharimétrique dû à l'emploi du noir animal dans les analyses du sucre. Il attribua cet affaiblissement à ce que le noir animal absorbait une certaine quantité de sucre. A ce propos je publiai dans l'*American Chemist* (novembre 1871, p. 167) mes raisons pour différer de cette opinion, et je crois avoir prouvé que la diminution apparente de la quantité de sucre de la dissolution, qu'on a traitée par le noir animal, est due à l'eau contenue dans le noir. On n'a qu'à se servir de noir parfaitement sec et on n'éprouve aucune perte de sucre.

Si on prend la précaution d'ajouter une petite quantité d'un sulfate ou d'un chlorure alcalin à la dissolution sucrée à décolorer avant d'y verser le sous-acétate de plomb, on obtient une décoloration plus parfaite et en même temps le précipité est moins gélatineux et la dissolution filtre mieux.

Si on emploie une quantité de sel alcalin un peu supérieure à celle qu'il faut pour précipiter tout le plomb, la décoloration n'est que meilleure et la liqueur sucrée ne risque pas de se troubler. C'est là un point important, car il arrive souvent que les dissolutions se troublent avant qu'on en ait assez pour le tube du saccharimètre, et on est forcé de faire une seconde filtration.

DEGRÉS CENTIGRADES	CORRECTION TEMPÉRATURE NORMALE 17° 1/2		DIFFÉRENCE EN DEGRÉS BALLING
	MODULE VARIABLE	MODULE UNIFORME	
12° 1/2.........	0.183	0.270	0.087
13° 1/2.........	0.156	0.216	0.060
14° 1/2.........	0.110	0.162	0.052
15° 1/2.........	0.075	0.108	0.033
16° 1/2.........	0.030	0.054	0.024
17° 1/2.........	N.	N.	N.
18° 1/2.........	0.045	0.054	0.009
19° 1/2.........	0.093	0.108	0.015
20° 1/2.........	0.140	0.162	0.022
21° 1/2.........	0.195	0.216	0.021
22° 1/2.........	0.250	0.270	0.020
23° 1/2.........	0.300	0.324	0.024
24° 1/2.........	0.360	0.378	0.018
25° 1/2.........	0.420	0.432	0.012
26° 1/2.........	0.484	0.486	0.002
27° 1/2.........	0.550	0.540	0.010

La dissolution de sel alcalin dont je me sers généralement est le sulfate de soude ou le chlorure de sodium. En y ajoutant à peu près 5 pour 100 de carbonate de soude, la dissolution donne des précipités qui se précipitent mieux sur le filtre.

Il arrive souvent que, même après avoir ajouté les quantités nécessaires de sulfate de soude et d'acétate de plomb, la dissolution est encore trop colorée pour le saccharimètre. Dans ce cas on obtient généralement une bonne décoloration en ajoutant au mélange, déjà bien agité, à peu près 5 pour 100 de son volume de noir animal fin et sec, et en agitant de nouveau. Si la fiole graduée est déjà trop pleine pour permettre l'addition du noir animal, on n'a qu'à jeter une petite portion de la dissolution, déjà bien agitée, pour faire de la place au noir animal en poudre.

On obtient le noir très-sec en le chauffant fortement pendant près d'une heure et en le mettant encore chaud dans les flacons bouchés à l'émeri pour le conserver.

Si on avait une dissolution assez claire, mais dont la teinte, au lieu d'être jaune pur, tire un peu trop sur le rouge ou le brun, on lui donnera tout de suite la teinte requise avec

une très-petite quantité d'acide chlorhydrique ayant du protochlorure d'étain en dissolution. Il ne faut pas plus d'une goutte d'acide par 100 centimètres cubes pour opérer ce changement. Souvent cette addition produit un trouble qui exige une filtration.

Pratique. — Supposons qu'on ait une dissolution qu'on a étendue d'eau pour l'amener à une densité entre 5 et 15° Balling : nous y placerons l'aréomètre et nous supposerons qu'il marque 13°.6, après quoi nous y placerons un thermomètre et nous supposerons que la température indiquée soit 24° centigrades. Si nous avons pris pour température normale 15° centigrades, nous nous servirons de la table de correction avec cette base, et, vis-à-vis de 24 degrés, nous trouverons 0.438, que nous ajouterons à 13°.6, ce qui donnera 14°.038, qui se rapproche le plus de 14 degrés. Si nous nous servons d'un saccharimètre de Duboscq, nous chercherons dans la table marquée Duboscq, et, vis-à-vis de 14 degrés, nous trouverons le *facteur* 1.104. Nous placerons ensuite la dissolution dans le saccharimètre et nous supposerons que l'indication soit 76 ; nous n'avons qu'à multiplier 76 par 1.104 pour avoir le coefficient de pureté, qui, dans ce cas, est 83.9.

Si la dissolution que nous avons est trop colorée pour le saccharimètre, il faudra d'abord, comme dans le cas précédent, prendre sa densité, que nous supposerons être 11°.8 Balling, et sa température, que nous supposerons être 21° centigrades. Dans la table des corrections (15° = normale), nous trouverons, vis-à-vis de 21, 0.269, qui se rapproche le plus de 0.3. Nous faisons donc la correction en ajoutant cette dernière quantité à 51.8, ce qui donne 12°.1. Si nous nous servons d'un saccharimètre de Ventzke, nous chercherons dans la table marquée Ventzke, et, vis-à-vis de 12.1, on trouvera le *facteur* 2.052, dont nous nous servirons comme il sera dit.

Pour décolorer la dissolution, il faudra la placer dans une fiole portant deux traits marquant 100 et 110 centimètres cubes. On versera la dissolution à essayer jusqu'au trait 100 et ensuite, successivement, les deux dissolutions de sulfate de soude et de sous-acétate de plomb jusqu'au trait marqué 110. Il faut remarquer ici que, si la dissolution n'est pas très-foncée, on pourra y mettre jusqu'à 7 centimètres cubes de sulfate de soude et seulement 3 centimètres cubes du sel de plomb.

DUBOSCQ

Table de facteurs qui correspondent aux degrés de l'aréomètre et qu'on doit multiplier par l'indication du saccharimètre.

DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR
5.0...	3.206	6.7...	2.388	8.4..	1.882	10.1..	1.555	11.8..	1.323	13.5..	1.148
5.1...	3.151	6.8...	2.340	8.5..	1.860	10.2..	1.540	11.9..	1.311	13.6..	1.139
5.2...	3.097	6.9...	2.310	8.6..	1.839	10.3..	1.524	12.0..	1.299	13.7..	1.130
5.3...	3.042	7.0...	2.271	8.7..	1.817	10.4..	1.508	12.1..	1 288	13.8..	1.122
5.4...	2.988	7.1...	2.240	8.8..	1.796	10.5..	1.493	12.2..	1.277	13.9..	1.113
5.5...	2.933	7.2...	2.207	8.9..	1.774	10.6..	1.479	12.3..	1.266	14.0..	1.104
5.6...	2.879	7.3...	2.176	9.0..	1.753	10.7..	1.465	12.4..	1.255	14.1..	1.096
5.7...	2.824	7.4...	2.147	9.1..	1.734	10.8..	1.451	12.5..	1.244	14.2..	1.088
5.8...	2.770	7.5...	2.116	9.2..	1.714	10.9..	1.437	12.6..	1.234	14.3..	1.080
5.9...	2.715	7.6...	2.088	9.3..	1.695	11.0..	1.423	12.7 .	1.224	14.4..	1.072
6.0...	2.661	7.7...	2.061	9.4..	1.676	11.1..	1.410	12.8..	1.214	14.5..	1.064
6.1...	2.622	7.8...	2.034	9.5..	1.657	11.2..	1.397	12.9..	1.204	14.6..	1.056
6.2...	2.583	7.9...	2.007	9.6..	1.640	11.3..	1.384	13.0..	1.194	14.7..	1.049
6.3...	2.544	8.0...	1.980	9.7..	2.622	11.4..	1.371	13.1..	1.185	14.8..	1.043
6.4...	2.505	8.1...	1.955	9.8..	1.605	11.5..	1.358	13.2..	1.176	14.9..	1.034
6.5...	2.466	8.2...	1.931	9.9..	1.588	11.6..	1.346	13.3..	1.166	15.0..	1 027
6.6...	2.427	8.3...	1.906	10.0..	1.571	11.7..	1.334	13.4..	1.157		

VENTZKE

Table de facteurs qui correspondent aux degrés de l'aréomètre et qu'on doit multiplier par l'indication du saccharimètre.

DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR	DEGRÉS BALLING	FACTEUR
5.0...	5.107	6.7...	3.787	8.4..	3.001	10.1..	2.478	11.8..	2.107	13.5..	1.829
5.1...	5.013	6.8...	3.730	8.5..	2.963	10.2..	2.453	11.9..	2.088	13.6..	1.815
5.2...	4.920	6.9...	3.674	8.6..	2.929	10.3..	2.428	12.0..	2.069	13.7..	1.801
5.3...	4.826	7.0...	3.618	8.7 .	2.895	10.4..	2.403	12.1..	2.052	13.8..	1.787
5.4...	4.733	7.1...	3.568	8.8..	2.860	10 5..	2.378	12.2..	2.034	13.9..	1.773
5.5...	4.639	7.2...	3.519	8.9..	2.826	10.6..	2.356	12.3..	2.016	14.0..	1.759
5.6...	4.559	7.3...	3.470	9.0..	2.792	10.7..	2.334	12.4..	2.000	14.1..	1.746
5.7...	4.479	7.4...	3.420	9.1..	2.762	10.8..	2.311	12.5..	1.982	14.2..	1.733
5.8...	4.399	7.5...	3.371	9.2..	2.731	10.9..	2.289	12.6..	1.966	14.3..	1.721
5.9...	4.319	7.6...	3.328	9.3..	2.700	11.0..	2.267	12.7..	1.950	14.4..	1.708
6.0...	4.239	7.7...	3.284	9.4..	2.670	11 1..	2.246	12.8..	1.934	14.5..	1.695
6.1...	4.171	7.8...	3.240	9.5..	2.640	11.2..	2.225	12.9..	1.918	14.6..	1.683
6.2...	4.103	7.9...	3.197	9.6..	2.612	11.3..	2.204	13.0..	1.902	14.7..	1.671
6.3...	4.035	8.0...	3.154	9.7..	2.585	11 4..	2.184	13.1..	1.887	14.8..	1.659
6.4...	3.968	8.1...	3.116	9.8..	2.558	11.5..	2.163	13.2..	1.873	14.9..	1.648
6.5...	3.900	8.2...	3.078	9.9..	2.530	11.6..	2.144	13.3..	1.858	15.0..	1.636
6.6...	3.844	8.3...	3.039	10.0..	2.503	11.7..	2.125	13.4..	1.844		

Si, au contraire, la dissolution est très-colorée, on mettra seulement 2 ou 3 centimètres cubes de sulfate et 7 à 8 centimètres cubes de sous acétate.

Dans tous les cas, on aura mis 10 centimètres cubes de la somme des deux dissolutions, ce qui aura affaibli la dissolution sucrée justement d'un dixième.

Pour faire compensation à cet affaiblissement, on ajoutera $^1/_{10}$ au facteur déjà trouvé, ce qui donnera $2.052 + 0.205 = 2.257$.

Si maintenant nous introduisons la dissolution décolorée et filtrée dans le saccharimètre, et que celui-ci indique 42 degrés, nous n'aurons qu'à multiplier 42 par 2.257, ce qui nous donnera le coefficient de pureté 94.79.

Si l'aréomètre dont on se sert donne les poids spécifiques, on peut déterminer également bien le coefficient de pureté par leur aide.

On se sert, pour le procédé Ventzke, d'aréomètres donnant les poids spécifiques depuis 1.0950 jusqu'à 1.1050.

Sur les mêmes principes que ceux qui ont servi à la construction des tables déjà données, j'ai calculé les facteurs suivants pour le saccharimètre de Ventzke. Ces facteurs représentent :

$$\frac{26.048}{D \times P}.$$

POIDS SPÉCIFIQUE	FACTEUR	POIDS SPÉCIFIQUE	FACTEUR	POIDS SPÉCIFIQUE	FACTEUR
1.0950	1.054	1.0985	1.017	1.1020	0.983
1.0955	1.048	1.0990	1.012	1.1025	0.977
1.0960	1.042	1.0995	1.006	1.1030	0.972
1 0965	1.037	1.1000	1.000	1.1035	0.967
1.0970	1.032	1.1095	0.995	1.1040	0.963
1.0975	1.027	1.1010	0.991	1.1045	0.938
1.0980	1.022	1.1015	0.987	1.1050	0.954

Pour la correction de température, on prendra les chiffres de la seconde colonne de la table.

Exemple numérique. — Supposons que l'aréomètre dont il s'agit, plongé dans une dissolution, marque 1.1015 et le thermomètre marque 25° $^1/_2$. Si nous prenons la table, ayant la temp rature normale égale à 17° $^1/_2$, nous trouverons vis-à-vis de 25° $^1/_2$ le nombre 0.001615, que nous ajouterons au nombre donné par l'aréomètre :

$$1.1015 + 0.001615 = 1.1031,$$

qui se rapproche le plus de 1.1030 de notre table, dont le facteur est 0.972.

Si la dissolution est trop foncée, on ajoute $^1/_{10}$ de sulfate de soude et d'acétate de plomb, ce qui nous oblige à augmenter le facteur de $^1/_{10}$, ce qui donnera :

$$0.972 + 0.097 = 1.069,$$

nombre par lequel nous multiplierons l'indication du saccharimètre pour avoir le coefficient de pureté.

SUR LE POISON DES MATIÈRES PUTRIDES

Les bactéries, l'intoxication putride et la septicémie (1).

Par M. le docteur P.-L. PANUM.

Analyse critique de ce Mémoire et observations à son sujet, par M. CH. BLONDEAU.

Il y a peu de temps que, dans cette Revue même (2), nous émettions l'opinion que toutes les modifications qui s'accomplissent dans l'intérieur des êtres organisés doivent être attribuées à des agents sécrétés par les cellules qui les composent, et auxquels leur mode d'action a fait donner le nom de *ferments* : que ces agents avaient une double fonction à remplir; d'une part, ils servent à constituer les corps organisés, en leur fournissant les substances nécessaires à l'accomplissement de leurs diverses fonctions, de l'autre, ils produisent les principes qui doivent amener leur destruction. En d'autres termes, nous avions été conduit à admettre l'existence de deux sortes de ferments jouant un rôle opposé, les uns que nous avons appelés *ferments d'organisation* et les autres *ferments de désorganisation*, et qui les uns et les autres sont produits dans l'organisation à l'état normal ou dans l'organisation affaiblie par la maladie.

Qu'il nous soit permis de rappeler les termes mêmes dans lesquels nous formulions notre manière de voir dans le *Moniteur scientifique* : « La cellule est, ainsi qu'on le sait, le point de départ, la cheville ouvrière de toute organisation; c'est elle qui préside à la formation du corps, c'est elle qui l'entretient, c'est elle qui le détruit. C'est, en effet, la réunion des cellules qui composent les organes, ce sont leurs sécrétions qui en permettent le jeu, et lorsque l'être organisé a terminé le cours de son existence, ce sont encore les cellules qui sont chargées d'émettre les ferments qui doivent amener sa destruction. Ces deux ordres de phénomènes, si différents en apparence, les uns qui servent à la conservation de la vie, les autres qui amènent la dissolution de l'être organisé, sont produits par une seule et même cause, par l'action chimique des ferments. C'est à cette cause qu'il faut attribuer la transformation que doivent éprouver les aliments pour pouvoir servir à la nutrition, c'est elle qui engendre la substance au moyen de laquelle s'entretient la chaleur nécessaire à la vie, c'est elle qui préside à toutes les réactions qui s'accomplissent dans l'être organisé vivant ou mort; et pour tout dire en un mot, l'organisme, que l'on avait placé sous la dépendance d'une combustion générale, uni-

---

(1) *Annales de chimie et de physique* (5e série), t. IX, p. 356.

(2) *Moniteur scientifique*, livr. 401 p. 400, mai 1875. DE LA FERMENTATION ET DE LA PUTRÉFACTION ENVISAGÉES AU POINT DE VUE PHYSIOLOGIQUE.

verselle, doit être regardé aujourd'hui comme le fait d'une fermentation générale, universelle. » Et plus loin nous disions :

« En ce qui concerne les ferments organisateurs, on ne saurait mettre en doute qu'ils sont engendrés dans l'économie vivante, ni méconnaître les fonctions qu'ils sont chargés d'y remplir, lorsqu'on sait que la *diastase animale* est nécessaire à la transformation de l'*amidogène* en glycose qui joue un rôle si important dans l'économie, que la *pepsine* et la *ptyaline* sont indispensables pour faire subir aux aliments une transformation qui les rende assimilables, et que la *pancréatine* vient joindre son action à celle des autres ferments pour compléter leur œuvre en émulsionnant les matières grasses qui doivent pénétrer dans l'économie. Or, ces ferments sont tous contenus dans les liquides sécrétés par des glandes, et ils se retrouvent avec toutes leurs propriétés quand on parvient à les extraire du liquide qui leur sert de véhicule.

« Quant aux ferments désorganisateurs, on voit leurs ravages se produire aussitôt que la vie s'affaiblit ou s'éteint dans un organe, et d'après cela on est naturellement porté à penser qu'ils prennent naissance dans l'organe lui-même, et à attribuer les effets qu'ils produisent à des agents analogues à ceux qui entretiennent la vie dans les corps organisés ; mais on n'est pas encore parvenu à démontrer leur similitude avec ces derniers, ni sous le rapport de leur nature, ni sous le rapport de leur origine. »

C'est à un physiologiste danois, au docteur Panum, professeur à l'Université de Copenhague, que revient l'honneur d'avoir découvert le ferment spécial de la putréfaction, et d'avoir démontré que les organismes microscopiques tels que les bactéries, ne jouent qu'un rôle secondaire dans la transformation qu'éprouve la matière organisée, laquelle obéit encore aux lois auxquelles elle est soumise lorsqu'elle est en pleine possession de l'activité vitale, c'est-à-dire qu'elle produit elle-même les agents capables de la modifier, et qu'elle n'a pas besoin d'attendre pour cela l'intervention d'une cause accidentelle.

Le Mémoire du docteur Panum étant un de ceux qui présentent un vif attrait pour ceux qui s'intéressent aux progrès de la physiologie, en ce sens qu'il pénètre plus profondément dans les secrets de la vie et de la mort, nous croyons être agréable aux lecteurs du *Moniteur scientifique* en leur donnant une analyse détaillée de ce travail remarquable, qui prouve que dans toutes les Universités savantes on s'occupe d'une science dont la France peut à bon droit s'enorgueillir d'avoir ouvert la voie dans laquelle se sont engagés tant de savants de tous les pays. Ce n'est pas, qu'à l'étranger, et surtout en Allemagne, on ne conteste cette priorité, et qu'on cite des noms illustres ayant puissamment contribué à faire considérer les modifications que les matières organiques sont susceptibles d'éprouver, comme le résultat d'actions que l'on doit attribuer aux organismes extérieurs qu'on a désignés sous le nom de *ferments* ; et le docteur Panum lui-même cherche à établir par de nombreuses citations qu'il est entré un des premiers dans cette voie, voie dans laquelle M. Pasteur ne s'est engagé que beaucoup plus tard, alors que des recherches ultérieures avaient déterminé le docteur Panum à l'abandonner, c'est-à-dire à penser que les effets de modification des substances organiques tenaient à des causes qui leur étaient intérieures.

Voici comment le docteur Panum s'exprime à ce sujet : « Dès mes premières études, j'avais été, dans ma jeunesse, vivement intéressé par la preuve donnée par Schwann que la fermentation alcoolique dépendait du champignon de la levûre, et par le travail de Helmholtz, oublié aujourd'hui par bien des personnes, mais conservant encore toujours son importance, sur l'influence des organismes antérieurement découverts par Needham, que l'on trouve dans les liquides putrescents pour le développement de la putréfaction. En 1851, dans le laboratoire de Lehmann, j'avais appris à connaître l'étonnante promptitude avec laquelle des organismes microscopiques particuliers, appelés plus tard *torulains de l'urine*, se manifestaient dans l'urine alcalinisée, et j'avais remarqué que l'urine saturée de ces organismes attaque rapidement l'urine normale en décomposant l'urée et en multipliant à l'infini les organismes microscopiques. J'y avais pareillement appris que, dans la fermentation acétique, il se manifeste un organisme végétal microscopique, le *mycoderma aceti*, qui facilite et active à un haut degré cette fermentation, sans toutefois être absolument nécessaire pour la transformation de l'alcool en acide acétique. Une étude critique des recherches déjà publiées en 1851 m'avait plei-

nement convaincu, et avec moi, je pense, la plupart des physiologistes militants de cette époque, que ces organismes microscopiques, qui apparaissent dans les liquides fermentants et putrescents, ainsi que dans un grand nombre de réactions chimiques, ne proviennent point d'une génération spontanée, mais de germes organiques suspendus à l'état de poussière dans l'atmosphère et dans les eaux. Ceux qui croient que cette théorie ne date que de 1860 et qu'elle est due notamment aux écrits, d'ailleurs très-importants et très-intéressants, de Pasteur et de Cohn, pourront s'assurer de leur erreur, s'ils veulent remonter aux publications plus anciennes. Ils n'ont, du reste, qu'à remonter au résumé publié en 1863 dans le tome VIII, p. 628-653 des *Leçons sur la physiologie de Milne-Edwards*, où il est tenu suffisamment compte de l'initiative due aux savants allemands (1) ».

Du reste, la pensée que certains organismes microscopiques pouvaient être la cause de quelques maladies spécifiques était familière au docteur Panum et lui paraissait fondée sur l'observation de faits qui lui semblaient indiscutables. Ainsi, il connaissait les travaux de Schönbein, Gruber, Remak, Meissner, Wirchow, qui lui avaient appris que certaines affections cutanées de l'homme, telles que la teigne faveuse, la *porrigo decalvans*, le ptyriasis et la mentègre, étaient produites par des espèces de champignons, et d'ailleurs quelques observations personnelles, telles que la durée constante de l'incubation de certaines maladies, et en particulier de la rougeole et de la variole, lui indiquaient avec une grande probabilité que ces maladies étaient dues également au développement d'organismes microscopiques.

Cependant, il restait quelques doutes dans son esprit, car il connaissait également les travaux de Magendie, Gaspard, Stich, Wirchow, qui conduisaient à penser qu'un produit chimique, isolé ou combiné avec d'autres, se produisant pendant la putréfaction, pouvait bien en être le principe réellement actif; il fallait donc tenir compte des produits de décomposition retirés des matières extractives et des substances albumineuses en état d'altération. Les doutes suscités dans l'esprit du docteur Panum par les travaux de ces savants le conduisirent à de nouvelles recherches sur ce sujet et lui donnèrent la certitude que les organismes microscopiques ne pouvaient jouer le rôle important qu'il leur avait prêté *à priori*, et que ce qui importait en premier lieu, c'était de préciser autant que possible la nature chimique du poison dont il soupçonnait l'existense.

Ce qui détermina surtout le docteur Panum à changer de manière de voir, ce fut l'expérience suivante, laquelle consistait à faire bouillir pendant plusieurs heures consécutives les produits du lavage d'une matière en putréfaction, et de l'injecter, après refroidissement, dans les veines d'un animal, qui succomba au bout de peu de temps à l'infection putride ou septicémique. Cette expérience prouvait suffisamment que les organismes microscopiques qui se produisent dans les liquides putréfiés ne sauraient constituer le principe toxique qui donna la mort, puisque dans une cuisson régulière et intense, continuée pendant plusieurs heures, ils devaient nécessairement être anéantis, et ne plus se retrouver dans le liquide bouillant, filtré, clarifié et injecté aussitôt après son refroidissement.

Mais il y a plus: ce poison toxique que le docteur Panum est parvenu à isoler, ne se rencontre pas seulement dans les matières privées de vie et qui entrent en décomposition. Ce savant physiologiste est parvenu à constater qu'il se forme sous l'influence de la vie, et qu'il se trouve dans le canal intestinal, dans le gros intestin, ainsi que dans les excréments de l'homme et des animaux bien portants. En effet, on peut extraire de l'intérieur de ces substances, par un simple lavage à l'eau, une matière qui, injectée dans le sang, produit tous les symptômes caractéristiques de l'infection septique ou putride.

Ce fait fort remarquable, qui prouve que le poison putride peut se former sous l'influence de la vie, et qu'il se mélange aux matières excrémentitielles pour en activer la décomposition, présente encore de l'intérêt sous un autre rapport. On est, en effet, en droit de se demander comment il se fait qu'un poison soluble, capable de produire l'intoxication, lorsqu'il pénètre dans le sang, ne manifeste pas ses effets, dans le cas où le corps se trouve dans un parfait

(1) Mémoire sur l'infection putride, du docteur Panum. (*Annales de chimie et de physique*, t. IX, p. 356).

état de santé. La réponse à cette question se trouve dans les expériences de M. Claude Bernard, lesquelles prouvent, que des dissolutions parfaitement claires de curare, sont difficilement absorbées par l'estomac et le tube digestif, et qu'elles n'agissent comme poison qu'à très-forte dose, après un séjour prolongé dans l'intestin, à moins que l'épithélium qui revêt cet organe ne présente quelque altération qui permette le passage osmotique du poison qui existe en dissolution.

Le docteur Panum s'est attaché, particulièrement dans ses recherches ultérieures sur l'infection putride, à démontrer que les effets pathognomoniques de cette infection, ne pouvaient être attribués à l'influence des végétations microscopiques, et il observe avec raison que si l'action d'un liquide putréfié dépendait des organismes qu'il renferme, on devrait s'attendre, lorsqu'il est injecté dans le sang, à ce qu'il se produirait une période d'incubation pendant laquelle ces organismes devraient se multiplier au point d'être en quantité considérable par rapport aux globules du sang et aux autres éléments cellulaires sur lesquels ils exercent leur action. Or, les symptômes, qui se manifestent aussitôt après l'injection du liquide putréfié dans le sang, représentent, suivant les doses, les différentes formes de l'état morbide, mais ne permettent pas d'admettre une incubation qui nécessite toujours une assez longue durée.

Dans quelques cas, et surtout lors de l'absorption de doses considérables et concentrées, on a vu survenir la mort, soit pendant, soit immédiatement après l'injection, avec accompagnement de crampes tétaniques, évacuation involontaire d'urine et d'excréments, suivie de respirations longues et profondes, accompagnées d'une grande pâleur et quelquefois d'une teinte cyanosée, le pouls étant faible, les pupilles fortement dilatées et les yeux proéminents. Dans ces cas, la température du corps s'était sensiblement abaissée, mais l'autopsie n'indiquait aucun changement dans les tissus et les organes, seulement le sang était plus foncé, imparfaitement coagulé et légèrement infiltré dans les tissus. La putréfaction survient alors avec beaucoup plus de rapidité, et bien plus vite, à égalité de température, que dans tous les cas où la dose de poison a été moins considérable. Et à ce sujet on doit observer que la maladie se termine par une mort d'autant plus prompte que les symptômes violents se manifestent plus tôt; d'ordinaire, quand ils se font attendre trois quarts d'heure ou même une heure, la maladie n'a pas de dénouement fatal. Toutefois, on constate presque toujours un malaise qui se produit presque instantanément.

Tous ces symptômes ont beaucoup plus de rapports avec les effets d'un poison chimique qu'avec ceux que l'on doit attendre de la multiplication d'organismes microscopiques dans le sang et dans les tissus. Une période d'incubation durant depuis quelques minutes jusqu'à un maximum de deux heures, ne peut ni ne doit évidemment être interprétée au profit de cette théorie, car cette période est à tout prendre beaucoup trop courte. Mais pour l'expérimentateur qui ne veut voir dans l'ensemble de ces symptômes qu'un réactif à utiliser, il y a évidemment lieu de ne pas employer une dose assez forte pour déterminer instantanément les phénomènes les plus violents, et amener une mort rapide après les accidents précités, ni assez faible pour que le tableau morbide ne se développe que d'une manière incomplète. Il est donc important que la dose de poison soit convenable, et qu'il se passe un quart d'heure au moins, deux heures au plus, avant l'apparition des véritables phénomènes pathognomoniques. Lors donc qu'on se propose de constater l'activité du poison contenu dans les liquides putréfiés, on doit, ainsi que l'a fait le docteur Panum, s'arranger de manière à ce que les phénomènes importants ne se manifestent pas de suite, mais seulement au bout de quelque temps.

Comme moyen caractéristique et pathognomonique pour reconnaître les doses ne devant pas amener la mort immédiatement, mais aboutissant néanmoins à ce résultat, le docteur Panum a noté, que, abstraction faite de la période d'incubation durant depuis un quart d'heure jusqu'à deux heures au plus, il fallait avoir égard d'abord à l'affection intestinale annoncée par des nausées, des vomissements et la diarrhée, ensuite l'affaiblissement ou collapsus intense, démontré par la fixité des grands plis que l'on produit en pinçant la peau, la forte dépression de l'ensemble du système nerveux, la mort en cas de terminaison fatale, survenant rarement avant quatre heures, rarement après vingt-quatre heures, enfin la convalescence se prolongeant pendant quelques jours. En cas d'autopsie, on remarque l'injection considérable

de la membrane du canal intestinal, accompagnée d'extravasion, la fréquente apparition d'ecchymoses sur les membranes séreuses, l'état dissous, foncé du sang et l'invasion extraordinairement rapide de la putréfaction.

On n'a nullement le droit de conclure, ni d'après les symptômes d'empoisonnement, ni en particulier d'après la durée de la période d'incubation, laquelle dépend surtout de la dose et de la concentration des liquides injectés, que les organismes microscopiques introduits avec les liquides putréfiés jouent un rôle dans la plus ou moins grande gravité de la maladie. Dans le cas où la maladie ou la mort arrivent plus ou moins rapidement à la suite de l'injection, on a des raisons pour attribuer ce résultat à l'action d'un poison soluble, de nature chimique. Dans le cas où les symptômes menaçants ne se manifestent que plus tard, quand la dose a été faible et la concentration moins intense, on peut croire à la possibilité d'une addition d'effets se manifestant peu à peu, à une lente réaction de l'organe affecté, ou à une de ces fermentations qui ne sont déterminées qu'en partie par des organismes microscopiques et qui en partie s'en montrent tout à fait indépendantes. En tout cas, ces circonstances ne fournissent aucune indication en faveur d'une théorie ni en faveur de l'autre. Il était donc nécessaire d'expérimenter pour savoir à quoi s'en tenir à ce sujet, et c'est ce qu'a fait le docteur Panum en isolant par le filtrage tous les organismes végétaux et animaux contenus dans le liquide qui avait été maintenu pendant quelque temps en contact avec une matière en putréfaction. Ce liquide, après avoir passé au travers d'un filtre en papier buvard, puis à travers plusieurs filtres doubles d'excellent papier à filtrer, et pour hâter autant que possible le filtrage, il faisait le vide dans le vase placé sous l'entonnoir, vase à l'orifice supérieur duquel il avait fixé la pointe de l'entonnoir. Grâce à ces précautions, le docteur Panum est parvenu à obtenir un liquide filtré parfaitement clair, dans lequel, malgré un examen scrupuleux fait à l'aide d'un excellent microscope Nachet, et avec les plus forts grossissements, il était impossible de découvrir une trace quelconque d'un corps moléculaire solide, et à plus forte raison des *bactéries*, quoique ces organes existassent en quantité considérable dans chaque goutte du liquide non filtré. Après l'injection de ce liquide parfaitement clarifié, les symptômes de l'infection putride apparaissaient aussi intenses et aussi nets qu'auparavant.

Ainsi, une infusion de chair musculaire en putréfaction, préalablement filtrée avec le plus grand soin, et dont 24 centimètres cubes contenaient $0^{gr}.071$ de matière solide, introduite dans la veine jugulaire d'un chien, déterminait presque immédiatement un malaise général et violent, et au bout de peu de temps tous les symptômes qui servent à caractériser l'infection putride, et la mort survint au bout de quelques heures.

De nombreux observateurs ont répété, après le docteur Panum, ces opérations du filtrage, et ont constaté que le liquide filtré, complétement clarifié et débarrassé des corpuscules solides qu'il pouvait contenir, agissait comme un poison énergique, provoquait les symptômes caractéristiques de l'infection putride, même alors que pour l'opération du filtrage ils avaient employé des corps denses à pores déliés, tels que du charbon ou des cylindres d'argile.

Ces expériences semblent prouver que le liquide putride filtré et clarifié conserve encore la force d'un virus très-actif, encore bien qu'on ne puisse découvrir aucun organisme microscopique dans son intérieur. On peut donc en conclure que le résultat des injections de liquides putrides, complétement débarrassés de tout mélange d'organismes microscopiques, leur pureté étant constatée au moyen du microscope, est inconciliable avec l'hypothèse qui attribue toute la force septique à la présence d'organismes et en particulier de bactéries.

On pouvait admettre, à une époque où on ne savait pas que les bactéries se reproduisent par scissiparité, et qu'on croyait au contraire que leur reproduction s'opérait au moyen de germes, qu'il pouvait y avoir pour ces organismes, des corps reproducteurs tellement ténus qu'ils restaient invisibles, même aux observateurs munis des moyens d'investigation les plus délicats et les plus perfectionnés, et il devenait nécessaire de répondre à une pareille objection. C'est ce qu'a fait le docteur Panum, et pour cela, sans tenir compte du résultat obtenu par le filtrage, il a cherché, si les liquides putréfiés conservaient leurs propriétés toxiques, lorsqu'on les traitait de manière à tuer nécessairement les organismes microscopiques qu'ils

pouvaient contenir. Il fallait d'abord opérer à une température élevée et constante, condition d'autant plus nécessaire que l'on ne savait pas encore si les propriétés délétères ne dépendaient pas des matières fétides et volatiles qui se dégagent pendant l'ébullition. Il était également très-possible qu'un poison, existant auparavant à l'état de dissolution et agissant d'une manière purement chimique, fût détruit par une cuisson intense et prolongée, auquel cas, le poison chimique existant antérieurement, serait devenu impuissant par l'effet de la cuisson, ainsi que cela a lieu avec les ferments ordinaires. Si donc il était constaté que le liquide distillé et le résidu étaient devenus inertes par l'effet d'une cuisson longue et intense, ce résultat n'aurait étayé ni l'une ni l'autre hypothèse. Mais si, après une forte cuisson, le résidu conservait ses propriétés délétères, il serait prouvé que le résultat ne dépend pas de la présence d'organismes microscopiques vivants, renfermés dans le liquide injecté, car on sait que la vie de ces organismes ne saurait résister à une cuisson forte et prolongée. Il était donc nécessaire de procéder à la cuisson de manière à tuer infailliblement tous les organismes microscopiques contenus dans le liquide. Pour cela, le docteur Panum a fait usage du liquide obtenu en traitant par l'eau distillée la chair putréfiée d'un chien (24 centimètres cubes de ce liquide filtré, correspondant à un résidu sec de $0^{gr}.071$, étaient suffisants pour tuer un jeune chien de petite taille). Une certaine quantité de ce liquide fut introduite dans une cornue munie d'un récipient dans lequel on condensa les produits de la distillation. Quant au produit resté dans la cornue, on le ramena au même degré de dilution par addition d'une quantité d'eau chaude égale à celle qui était passée à la distillation. Ce dernier, injecté dans le sang, n'a jamais produit aucun phénomène d'infection putride ou septique, et il n'entraînait, malgré son excessive puanteur, aucune conséquence fâcheuse. Mais le liquide resté dans la cornue avait conservé, malgré une cuisson intense et prolongée, la propriété de provoquer, après son injection dans le sang, l'ensemble des symptômes caractéristiques de l'infection putride. On a cru pouvoir en tirer la conclusion que les organismes microscopiques qui apparaissent si promptement dans les liquides putréfiés, ne peuvent pas constituer le principe vénéneux, car ils devaient avoir été détruits par la cuisson, et ils ne pouvaient se trouver dans le liquide filtré encore chaud, à moins d'admettre qu'ils s'y sont introduits pendant le refroidissement du liquide. C'est même pour répondre à cette dernière objection que le docteur Panum a modifié son procédé opératoire.

Il a introduit dans un ballon fermé par un bouchon muni d'un tube de dégagement, une certaine quantité du liquide putréfié, préalablement filtré avec soin. Il l'a soumis à une ébullition prolongée, et, lorsque la vapeur se dégageait encore par l'extrémité du tube, il l'a fermé à la lampe, puis il l'a laissé refroidir. Lorsque la température était devenue à peu près celle de l'animal qu'il voulait soumettre à l'épreuve, en lui injectant dans les veines une certaine quantité du liquide qui avait été soustrait, pendant le refroidissement, à l'action de l'air, il remarqua que dans cette circonstance l'effet était le même, c'est-à-dire que la mort était la conséquence de l'injection du liquide dans lequel on ne pouvait admettre l'existence des bactéries.

A la vérité, le liquide dont il avait fait usage dans ces dernières circonstances, encore bien qu'il n'eût pas perdu par la cuisson son pouvoir toxique, ce pouvoir se trouvait considérablement atténué. En effet, 32 centimètres cubes du liquide contenu dans une cornue qui avait été soumise à l'action de la chaleur pendant onze heures, ont produit le même effet que 24 centimètres cubes du liquide simplement filtré et amené à l'état de limpidité parfaite, encore bien que le contenu de la cornue eût été réduit au quart par l'effet d'une cuisson prolongée. Ainsi, les 32 centimètres cubes correspondaient à $4 \times 32 = 128$ centimètres cubes du liquide primitif dont, 24 centimètres cubes avaient suffi pour tuer un chien dans moins de six heures. L'intensité du poison semblait donc réduite à $^1/_5$ ou $^1/_6$ de ce qu'elle était primitivement.

Ce résultat s'interprète facilement, en observant que, pendant la cuisson prolongée à laquelle a été soumis le liquide, une certaine quantité d'albumine se précipite en entraînant mécaniquement une partie importante de la substance vénéneuse, ainsi que le docteur Panum s'est proposé de le prouver.

De ce que l'efficacité du liquide n'a pas été supprimée par la cuisson, il en résulte non-seu-

lement la réfutation de l'hypothèse qui place le principe actif dans les organismes microscopiques, tels que les bactéries et les vibrions, mais encore celle de la conjecture qu'il était permis de hasarder *à priori* sur l'analogie du principe actif avec les autres ferments qui ne sont ni organisés ni vivants, ces ferments perdant également leur action par l'effet de la cuisson.

Il semble d'après cela qu'il ne reste qu'une seule hypothèse possible, c'est que le poison agisse à la manière des alcaloïdes extraits des plantes vénéneuses, à moins d'admettre l'existence de corps provoquant la fermentation, et qui conservent leur efficacité, malgré une cuisson prolongée.

Mais, indépendamment de l'élévation de température, il est nécessaire de chercher d'autres moyens de détruire les organismes microscopiques sans faire perdre à la substance chimique, supposée contenue dans le liquide, son activité toxique. On peut considérer comme un moyen de ce genre la vaporisation portée jusqu'à dessiccation complète, et le traitement du résidu desséché par l'alcool absolu à froid et à chaud. Cette expérience était d'ailleurs nécessaire pour isoler le poison chimique qu'on pouvait, avec vraisemblance, croire contenu dans le liquide putréfié.

Voici comment l'expérience fut exécutée : On filtra avec soin le liquide putréfié, obtenu en exposant pendant un temps variable d'une à quatre semaines, à la température ordinaire, des tissus de différents animaux, notamment de la chair de chien. Le liquide filtré et clair fut porté à l'ébullition pendant plusieurs heures, et réduit, par l'évaporation, à un état de dessiccation complète. Le résidu parfaitement sec fut traité par de l'alcool absolu, d'abord froid, puis chaud. Après dissolution, l'alcool fut évaporé. Le résidu insoluble dans l'alcool absolu fut traité par l'eau distillée d'abord froide, puis bouillante, et la dissolution filtrée à chaud. On obtint ainsi deux liquides : un extrait alcoolique et un extrait aqueux. Voici comment il fut procédé à l'égard de ces deux extraits :

L'extrait alcoolique amené à l'état sec par évaporation fut traité par de l'eau distillée après évaporation de l'alcool. La plus grande partie de la substance dissoute par l'alcool était également soluble dans l'eau, mais une partie resta insoluble, et prit une consistance résineuse. La masse totale, après avoir été en partie dissoute dans l'eau, en partie mise simplement en suspension dans ce liquide à l'état de division extrême, fut injectée dans la veine jugulaire d'un chien. Cet animal devint somnolent, dormit paisiblement jusqu'au lendemain, mais on ne remarqua chez lui aucun symptôme morbide, et à son réveil le chien se trouva aussi bien portant qu'auparavant; il était dispos et mangeait avec appétit.

Quant à l'extrait aqueux, qui ne pouvait contenir que des matières insolubles dans l'alcool, et de la composition duquel on avait éloigné les autres matières pouvant se dissoudre aussi bien dans l'alcool que dans l'eau distillée, produisit, après injection dans la veine jugulaire d'un chien, tous les symptômes caractéristiques de l'infection putride ou septique.

Parmi les nombreuses observations que le docteur Panum a faites au moyen de l'extrait aqueux obtenu par le même procédé, c'est-à-dire après cuisson, filtration, dessiccation par évaporation et épuisement par l'alcool pur, et qui donnèrent toujours les mêmes résultats, il insiste plus particulièrement sur une de ces expériences dans laquelle il est parvenu à faire entrer des quantités déterminées de la substance employée.

Un liquide préparé en faisant macérer de la chair putride dans de l'eau distillée, clarifiée par le filtrage et dont 24 centimètres cubes, contenant un résidu sec de $0^{gr}.071$, avaient suffi pour tuer, en moins de six heures, un jeune chien, au milieu des phénomènes les plus prononcés de l'infection putride, avait été utilisé pour la préparation de l'extrait aqueux, dont 32 centimètres cubes furent injectés dans la veine jugulaire d'un jeune chien. $10^{gr}.3395$ de cet extrait, ne laissèrent, après dessiccation, que $0^{gr}.004$ de résidu solide. Les 32 centimètres cubes injectés ne contenaient donc que $0^{gr}.012$ de résidu solide; sous cette faible dose, ils donnèrent naissance aux mêmes phénomènes toxiques qui avaient suivi l'injection de 24 centimètres cubes du liquide putréfié contenant $0^{gr}.071$ de matière solide, c'est-à-dire qu'ils produisirent l'intoxication putride avec une énergie quatre fois et demie plus considérable que dans le cas précédent où l'on employait le liquide putride simplement clarifié par la filtration.

Il est impossible qu'en face de ces observations on puisse encore croire qu'il s'agit ici de l'action d'organismes microscopiques, qui, sans être tués ou éliminés, aient résisté victorieusement aux opérations du filtrage, de la cuisson prolongée pendant plusieurs heures, de la vaporisation jusqu'à dessiccation complète, du traitement par l'alcool pur, d'abord froid, puis bouillant, de la dissolution dans l'eau bouillante, enfin d'un filtrage répété.

En tenant compte des circonstances précédemment énumérées, on ne peut admettre sérieusement, que l'action physiologique des liquides putréfiés soit déterminée par la présence d'organismes microscopiques; cependant, si quelqu'un conservait encore cette opinion, on pourrait chercher à la détruire par les expérienees suivantes :

En faisant cuire pendant onze heures consécutives un liquide putride préalablement filtré et parfaitement clair, une quantité considérable de coagulum floconneux se sépare. Il consiste essentiellement, pour la majeure partie, en albumine, mais il doit contenir la plupart des organismes qui auraient échappé à l'observation. Si on filtre encore une fois le liquide soumis à la coction, la substance restée sur le filtre conserve encore une action très-délétère, car un grumeau de la grosseur d'un pois, égoutté et broyé dans l'eau, puis injecté dans la veine d'un chien vigoureux, y provoque une infection putride très-violente, avec tous les symptômes qui caractérisent ce genre d'intoxication. Or, comme dans une autre expérience il avait fallu 32 centimètres cubes de liquide cuit et filtré, débarrassé de l'albumine et parfaitement clarifié, pour provoquer chez un autre chien, avec la même intensité, des symptômes identiques, on doit en conclure que non-seulement le virus adhère aux matières albumineuses, mais qu'il doit même être condensé à leur surface, car la quantité de liquide qui existe dans ce grumeau de la grosseur d'un pois est certes bien inférieure à 32 centimètres cubes.

Si l'on voulait, malgré le filtrage et la cuisson prolongée pendant onze heures, admettre qu'il se trouve encore des organismes vivants, tant dans le liquide filtré que dans l'albumine restant sur le filtre, et supposer encore que ces organismes ont produit le phénomène d'infection putride, on pourrait répondre par l'expérience suivante, qui a été exécutée par le docteur Panum :

Dans cette expérience, une partie du liquide putride primitif, obtenu en traitant de la chair de chien putréfiée par de l'eau distillée, a été amené par évaporation à un état de siccité complète, et le résidu séché fut d'abord épuisé par l'alcool absolu puis remis sur un filtre et lavé à l'aide de l'alcool, d'abord froid, ensuite bouillant; après quoi on lava ce résidu avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la substance laissée en dernier lieu, insoluble dans l'alcool comme dans l'eau, eût perdu toute son odeur. Ici encore les organismes microscopiques, s'ils étaient présents et s'ils avaient conservé la vie malgré la cuisson, l'évaporation et le traitement par l'alcool, auraient dû rester sur le filtre, entraînés en grande partie avec l'albumine. Or, de cette masse lavée, restée sur le filtre, on enleva une quantité trois ou quatre fois plus grande que celle qu'on avait enlevée de dessus le filtre dans l'expérience précédente, et après l'avoir broyée et mise en suspension dans l'eau à l'état de parcelles extrêmement ténues, on l'injecta dans la veine jugulaire d'un chien. Il ne s'ensuivit aucun phénomène morbide, tandis que le liquide obtenu en traitant par l'alcool le résidu solide, dissolvant dans l'eau et séparant par le filtrage, comme on l'a dit plus haut, on obtenait une substance vénéneuse telle que $0^{gr}.012$ de cette substance suffisaient pour provoquer les phénomènes d'intoxication putride décrits plus haut. On avait donc reussi à séparer, dans cette dernière circonstance, de l'albumine, la portion de virus putride qui lui était fixée mécaniquement, et cela à la suite de la cuisson, du traitement par l'alcool, du lavage à l'eau et de la filtration.

Celui qui, même après cette dernière expérience, voudrait encore affirmer que l'effet du poison, dépend des organismes microscopiques vivants, serait forcé de leur attribuer non-seulement une vitalité et une résistance à toute épreuve, mais il serait encore obligé d'adopter l'opinion, certainement insoutenable, que l'on avait éliminé de l'albumine, par le lavage; ces organismes qui y adhèrent si fortement, en les faisant passer au travers des pores du filtre, tandis qu'il ne restait sur le filtre que de l'albumine à l'état de pureté.

On est donc conduit à considérer comme un fait parfaitement certain, irrécusable, que dans

les liquides putrides se trouve une matière spécifique, chimique, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool qui, introduite dans le sang, provoque l'ensemble caractéristique des symptômes que l'on a coutume d'appeler *septicémie* ou *infection putride*, et qui, malgré toutes les opérations qui doivent avoir tué et détruit tous les organismes existants à l'origine, conserve sans altération son action pernicieuse. Que cette matière s'appelle *venin putride* ou *septine*, qu'elle soit extractive et connue jusqu'à un certain point sous le rapport de sa composition chimique ou qu'elle reste inconnue, qu'elle consiste en une substance unique ou qu'elle soit composée de différents agents chimiques agissant d'une manière uniforme, ou d'après des modes différents, tout cela importe peu pour le moment. Les faits restent vrais tels qu'on les a exposés, et il est évident que ces faits ne peuvent être ni modifiés, ni dénaturés par le résultat de recherches ultérieures sur la cause de la putréfaction, et sur celle de l'origine du virus putride.

Cependant, malgré les observations si intéressantes du docteur Panum, on ne peut considérer comme résolue la question qui consiste à connaître la cause qui amène la putréfaction. Une autre question, encore tout à fait indécise, et qui n'a pas même été étudiée, est celle de savoir comment l'origine du virus putride est liée aux diverses conditions extérieures. On possède quelques renseignements sur les conditions de la formation du virus quant à l'influence des diverses modifications de l'albumine et de ses plus proches dérivés, ainsi qu'à l'influence du temps et des différents degrés de température, l'accès de l'air étant libre et les bactéries ayant fait leur apparition, mais on ne sait rien encore de son origine, de son absence, quand l'accès de l'air est rendu difficile ou impossible, et en l'absence des bactéries.

Bien que les phénomènes de fermentation dus à des organismes microscopiques vivants, aient été considérablement élucidés par les recherches modernes, on connaît néanmoins en chimie toute une série de faits complétement analogues à ceux qu'on a désignés également sous le nom de *fermentations*, et qu'on est forcé par analogie de nommer ainsi, encore bien que des organismes microscopiques ne paraissent y participer en aucune manière.

On conçoit aisément que la plupart des médecins et des chirurgiens, aient accueilli avec faveur l'ancienne hypothèse imaginée dans le but d'expliquer la putréfaction, si l'on se rappelle les faits si importants qui récemment, et surtout depuis une dizaine d'années, prouvent d'une manière bien plus nette que par le passé l'influence sur l'étiologie de certaines maladies des organismes microscopiques. D'après un grand nombre d'observateurs, il faut chercher la cause du choléra dans le développement et la propagation d'une espèce spéciale d'organisme végétal microscopique, qui, répandu soit dans les matières vomies, soit dans les matières fécales, propagerait la maladie par contagion. Des recherches nombreuses ont rendu vraisemblable que la variole aurait aussi pour cause une certaine espèce d'organisme microscopique qui semble se propager dans les tissus sous les pustules. D'un autre côté, la diphtérite, la morve, le charbon, paraissent, d'après certaines observations, devoir être attribués à des organismes microscopiques, et en particulier à des bactéries qui se trouvent en quantité énorme dans le sang et dans les intestins des malades qui succombent à ces affections.

Le docteur Klebs a trouvé constamment dans la septicémie comme dans la pyémie, des organismes végétaux contenus dans le sang, le pus et les tissus. Il dit à ce propos : « Les propriétés septiques et virulentes du pus, et l'infection générale qu'il détermine, sont dues à la présence d'un champignon, le *microsporon septicum*, dont les sporules se multiplient considérablement sans se développer en filaments mycéliaux; on ne trouve généralement que des umas, plus rarement des chaînes de sporules, corpuscules immobiles à côté des bactéries baculiformes. Le *microsporon septicum* se multiplie et prospère à la surface des plaies fraîches, purulentes ou granuleuses; il pénètre dans les tissus, en amène la décomposition et entre dans la masse du sang en traversant les parois des vaisseaux et les voies lymphatiques. Les états de purulence et les inflammations secondaires proviennent de l'importation de ce champignon dans les organes éloignées de la partie lésée. Les complications putrides des blessures sont causées par ce champignon, dont la présence dans les formes morbides, soit purulentes, soit pyémiques, soit purement septiques, nous force à effacer la différence entre la pyémie et la septicémie.

Du développement du microsporon septicum *naît une substance capable de produire la fièvre et de se répandre dans le liquide interstitiel de la nutrition. La fièvre continue n'est produite que par l'introduction incessante de cette substance par les champignons qui existent dans l'économie.*

Un élève du docteur Klebs, Tiegel, conclut des expériences qu'il a entreprises sur le même sujet qu'un poison très-violent paraît être produit par le *microsporon septicum* et que ce poison est renfermé dans le liquide filtré ; enfin, que les animaux peuvent en supporter une faible quantité sans mourir, mais que de plus grandes quantités peuvent entraîner la mort. Le *microsporon septicum* provoque la fièvre, indépendamment de toute inflammation locale, et cette fièvre est produite par une matière chimique à laquelle le champignon donne naissance. Tiegel croit que le poison produit par le *microsporon* est une substance analogue à la *septine* qui, une fois absorbée par le corps de l'animal à dose suffisante, donne naissance à une fièvre typique à un seul accès. Mais si le *microsporon* est lui-même introduit dans le corps d'un animal, il en résulte, par la reproduction et la résorption continuelles de ce poison, une fièvre continue, intense et se prolongeant jusqu'à l'agonie. Toutefois, en relisant avec attention les expériences de Tiegel, on n'y peut retrouver l'ensemble des symptômes qui caractérisent le poison putride découvert par le docteur Panum, car le premier de ces physiologistes, a limité son observation à la courbe des températures observées pendant la fièvre, tandis que le second n'a pu reconnaître ainsi le symptôme essentiel et pathognomonique de l'infection putride.

Quoi qu'il en soit, les observations de Tiegel présentent un intérêt tout particulier, en ce sens qu'elles font connaître un nouveau *ferment désorganisateur*, différent de celui qui a été découvert par le docteur Panum, et auquel donne naissance un champignon, le *microsporon septicum*, qui par le fait devient le principe toxique qui agit sur l'organisation de manière à la détruire.

Les expériences de Bergmann sont également très-remarquables, parce que, d'une part, elles donnent à entendre que le poison putride paraît être réellement un produit direct de la sécrétion des bactéries, et non pas, comme on pourrait le croire, un produit du dédoublement des matières albuminoïdes provoqué par la vie des bactéries; d'autre part, parce qu'elles montrent que le poison putride, dans ces circonstances, existe par lui-même, après que les organismes microscopiques ont été détruits ou éliminés.

Mais plus encore que toutes les indications et communications précitées, les brillants succès de la chirurgie dans le traitement antiseptique, notamment la vogue méritée du pansement Lister, et les améliorations produites dans le traitement des blessures et des ulcères à l'aide de l'acide phénique, si efficace contre les bactéries et les champignons, ont contribué à appeler l'attention des médecins et des chirurgiens sur les organismes microscopiques supposés répandus dans l'air et dans l'eau, notamment sur les bactéries et les champignons.

Bien qu'on doive reconnaître que ces organismes microscopiques méritent au plus haut degré de fixer l'attention qu'on leur a prêtée dans ces derniers temps, il ne faut pas perdre de vue certains faits qui paraissent contraires à la théorie qui cherche à expliquer les phénomènes que présente la putréfaction par l'intervention unique de ces organismes.

Nous plaçons dans cette catégorie les faits qui ont été découverts par le docteur Panum et qui établissent l'existence d'un poison chimique putride, lequel conserve son action spécifique même après qu'on a tué ou éliminé tous les organismes microscopiques. L'effet de ce poison sur les mammifères les plus divers et sur les autres vertébrés, même sur les grenouilles, est généralement si concordant que l'on peut prévoir, d'après ce qu'on a observé sur les animaux, ce qui se produirait dans l'organisation humaine.

Dans ce qu'on appelle les phénomènes cliniques purement septicémiques, on croyait aussi reconnaître l'effet de ce poison, quand les publications de Klebs firent connaître un autre virus, lequel n'était pas un produit immédiat de la putréfaction proprement dite, et qu'on n'avait pas encore trouvé dans les substances putrides, virus produit par un organisme particulier, le *microsporon septicum*. Quoi qu'il en soit, il faut reconnaître, comme du reste l'ont très-bien observé Bergmann, Klebs et leurs élèves, que le fait d'un poison chimique, putride ou septique, n'est nullement en désaccord avec l'importance pathologique des champignons et des bactéries, attendu qu'il est permis de conjecturer que ce poison chimique peut être

produit par des organismes microscopiques, immédiatement ou par l'intermédiaire des matières albumineuses. Une pareille hypothèse se concilie très-bien avec celle qui fait dépendre certaines maladies fibriformes, telles que la variole, la scarlatine, le choléra, etc., de différentes espèces d'organismes microscopiques. La variété des symptômes dans ces maladies pourrait provenir en partie de ce que ces divers organismes microscopiques produiraient respectivement des poisons différents et d'une action chimique variable suivant les espèces.

On ne doit pas également négliger de tenir compte de certains faits relatifs à l'apparition et aux conditions vitales des bactéries et des champignons qui paraissent contraires à la théorie qui veut trouver dans ces êtres l'origine, le point de départ de la putréfaction. Ainsi, Œrsted a publié, peu de temps avant sa mort, un travail détaillé sur les observations qu'il a faites au sujet des bactéries. Il en résulte que, du moins dans la cavité buccale et dans les intestins d'hommes parfaitement sains, on peut trouver des bactéries en grande quantité. Œrsted en conclut que l'apparition en masse de bactéries dans le sang et dans les tissus d'individus malades, n'est qu'un accident secondaire, et que l'on ne doit pas considérer comme la cause de la maladie.

Une attention toute spéciale doit aussi se porter sur les observations de Ravistch, d'après lesquelles les bactéries bacculiformes qui apparaissent lors de la putréfaction, peuvent être injectées, même en grande quantité, dans le sang des animaux vivants, et qu'elles disparaissent au lieu de se multiplier, mais qu'après la mort de l'animal elles réapparaissent au bout de quelques heures, quand, par l'effet du virus putride, le sang a été modifié au point de cristalliser très-vite et très-complétement.

En présence de faits qui peuvent se prêter à différentes interprétations, le docteur Panum essaie de résumer en une seule hypothèse les théories et les opinions plus ou moins accréditées. Voici quelle est la manière de voir du savant physiologiste danois :

« Le poison putride contenu dans les liquides ou dans les tissus en putréfaction, ainsi que dans le gros intestin, est un poison spécial de nature chimique, ne se composant jamais de matières albumineuses, mais analogue par son action aux alcaloïdes végétaux. Il est vraisemblablement composé de plusieurs matières vénéneuses non volatilisables, non destructibles par la cuisson et solubles dans l'eau. Précipité de sa dissolution par l'alcool et par d'autres matières, il peut être transféré dans d'autres combinaisons à la suite de la destruction du précipité. Il provoque, quand il pénètre dans le sang, un ensemble déterminé de symptômes que l'on peut désigner sous le nom d'*infection putride*, ou mieux d'*itnoxication putride*. Ce poison peut être produit par le développement vital des bactéries, mais plus vraisemblablement par de petites bactéries bacculiformes, connues sous le nom de *bacterium termo*, et paraît avoir de l'analogie avec l'*ergotine*. Les nouvelles recherches de Bergmann prouvent, ce semble, que le poison putride est un produit de la sécrétion de ces bactéries. Auparavant on avait pu le considérer comme le produit de la décomposition des corps albumineux ou de leurs plus proches dérivés : gélatine, peptones, etc., dérivant lui-même de ceux-ci, à peu près comme l'alcool provient du sucre par le concours de la levûre.

Les bactéries, qui peuvent se rencontrer tout au moins dans la cavité buccale et dans les intestins de l'homme et des animaux bien portants, et qui pénètrent aussi dans le sang, probablement par le même mécanisme qui y introduit les molécules de graisse, ne peuvent vivre et se multiplier dans ce liquide, tant que la mort n'y a pas amené un certain degré de décomposition dont l'apparition est hâtée avec une promptitude extraordinaire par la présence du poison putride. Mais ce poison peut, avec ou sans bactéries, même durant la vie, pénétrer dans le sang, notamment par les plaies, et y provoquer les symptômes caractéristiques de l'intoxication putride, tandis que le *bacterium termo* ne semble pas se montrer dans le sang tant que la vie se continue.

Un organisme pathogénique spécifique, différent du *bactèrium termo*, le *microsporon septicum*, se développe particulièrement dans le pus, peut être, grâce à la prédisposition créée par le poison putride qui se trouve dans l'air des hôpitaux encombrés, communiqué par contagion ou par inoculation. Le *microsporon* semble pouvoir se développer considérablement, même pendant la vie, dans le sang, ainsi que dans les tissus, et provoquer l'inflammation, les col-

lections purulentes, ainsi que la fièvre, soit en produisant un poison spécial, soit d'une manière plus mécanique, par son irruption en masse et quelquefois par son action irritante sur les tissus. Du concours plus ou moins énergique du poison putride originel, produit par le *bacterium termo*, il pourrait résulter que les formes morbides regardées comme provenant essentiellement du *microsporon septicum* prissent, suivant les circonstances, le caractère dit *pyémique* ou le caractère plus nettement *septique*.

Le mot de *septicémie*, que l'on emploie d'une manière générale pour désigner les maladies infectieuses, que l'on peut communiquer à un animal par injection de matières putrides, a, selon le docteur Panum, un sens trop général et qui n'est pas suffisamment défini. Dans les expériences sur le poison chimique putride, les symptômes qu'on a désignés sous le nom de *septicémiques*, diffèrent notablement les uns des autres, suivant qu'on fait agir tout le virus putride ou une fraction de ce poison, ou bien la *sepsine*, et suivant que l'injection a été faite directement dans le sang, dans le tissu cellulaire sous-cutané ou dans les cavités séreuses. Le docteur Panum propose d'attribuer à l'intoxication putride les expériences et les observations dans lesquelles il s'agit du poison putride originel, et à l'intoxication septique celles où il est question des effets de la *sepsine*. La septicémie dont parle Davaine et qu'il transmet d'animal à animal par inoculation, au moyen de quantités minimes de matières renfermant toujours des organismes microscopiques spéciaux, inoculation qui, avec la quantité contenue sur la pointe d'une aiguille, suffit à donner la mort, est évidemment bien différente de la septicémie à laquelle le docteur Panum voudrait conserver le nom d'*intoxication putride*. De même, les expériences de Bergmann, Klebs et Tiegel, qui ont particulièrement étudié le *microsporon septicum* des cadavres, diffèrent les unes des autres, aussi bien comme causes que comme effets. Elles ont toutes pour but de produire les formes morbides que les cliniciens se plaisent, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, à nommer *septicémie*, mais qu'il ne faut pas confondre pêle-mêle sous le même nom.

Les physiologistes et les médecins ont enfin acquis la conviction que certains organismes microscopiques, soit qu'on les prenne pour des animaux ou des plantes, soit qu'on les nomme *vibrions*, *bactéries*, *champignons*, *nomades* ou *micrococcus*, n'existent pas seulement dans l'imagination des théoriciens comme causes de maladie, mais sont encore comme des ennemis réels qu'il faut combattre avec toutes les armes disponibles. Il faut se féliciter de ce résultat; mais cette conviction ne doit pas faire oublier que la preuve scientifique de la connexion des causes et ses effets, sur tout ce terrain, est encore très-faible et très-défectueuse. Il importe, pour la théorie comme pour la pratique, que ceux qui cherchent à augmenter nos connaissances à ce sujet veuillent bien se rappeler ou reproduire tous les faits dont l'étude de ces produits amène la constatation, même ceux qui pourraient faire croire : 1° qu'il y a des bactéries et des champignons tout à fait inoffensifs; 2° que quelques-uns des plus malfaisants d'entre eux ne commettent pas immédiatement et personnellement tous les méfaits qu'on est dans l'usage de leur imputer.

Tel est en résumé le travail important du docteur Panum, que nous avons cru devoir analyser dans ses différentes parties, et auquel on ne saurait reprocher que de n'avoir pas suffisamment précisé si les ferments toxiques sont engendrés dans l'économie ou s'ils y sont introduits accidentellement, et en outre, de n'avoir pas fait connaître le mode par lequel ces agents parviennent à déterminer la décomposition des corps sur lesquels se porte leur action. Ce travail nous a paru présenter le plus vif intérêt, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique, et si nous nous permettons d'ajouter quelques observations à celles du savant physiologiste danois, c'est qu'il nous y a lui-même autorisé en insérant dans son Mémoire la phrase suivante : « Je suis convaincu qu'il est encore aujourd'hui impossible d'approfondir ces questions pathologiques, extrêmement difficiles et compliquées, et qu'il sera nécessaire de s'y préparer par des études sur les fermentations et sur la putréfaction en dehors de l'organisme. » C'est en effet ce que nous avons fait antérieurement dans notre Mémoire sur la fermentation et la putréfaction, considérées au point de vue de la physiologie, inséré dans le *Moniteur scientifique* (mai 1875), dans lequel nous avons cherché à établir les relations qui unissent la fermentation et la putréfaction. Nous avons été conduit, à la suite de nos recherches sur ce sujet, à conclure que l'un et l'autre de ces phénomènes est la conséquence

d'une fonction cellulaire, en ce sens que la cellule jouit de la propriété d'émettre, aussi bien sous forme figurée que sous forme non figurée, les agents qui doivent apporter des modifications dans la nature des substances avec lesquelles ils se trouvent en rapport, et sont par là même, capables de produire la fermentation aussi bien que la putréfaction. Ainsi, dans le cas de la fermentation alcoolique, la cellule végétale ou animale sécrète un ferment figuré qui n'est autre que celui qu'on a désigné sous le nom de *torula cerevisiæ* et un ferment non figuré qui présente la plus grande analogie avec celui que l'on a appelé *diastase*, lequel, comme cette dernière, possède la propriété de transformer la fécule en dextrine et celle-ci en glucose, tandis que le ferment figuré, le *torula*, est chargé de compléter cette action, en dédoublant le glucose, et en le transformant en alcool et acide carbonique.

De même, dans le cas de maladie ou d'affaiblissement vital, la cellule sécrète deux sortes de ferments, l'un figuré, l'autre soluble, le premier sous forme de bactéries ou de vibrions, le second constituant le poison putride, dont la nature et les effets ont été si bien mis en évidence par le docteur Panum, et dont on peut déterminer le mode d'action en examinant ce qui se passe dans l'être organisé immédiatement après sa mort. Dans cet acte de décomposition de la matière organisée, on voit le poison putride agir à la manière d'un alcaloïde spécial, la *strychnine*, provoquer dans les muscles une contraction tellement énergique que le tissu fibreux ne peut résister à son action, et se sépare dans les éléments qui le composent; alors le ferment figuré, les bactéries, également sécrétées par les cellules, interviennent en agissant sur les éléments qui entrent dans la composition des cellules, les décompose dans le but de faire servir les principes qui les composent à la nutrition du ferment organisé.

L'analogie, le parallélisme complet qui existe entre ces deux espèces de ferments est si frappant qu'il n'est pas possible de le contester, et la seule différence essentielle qu'ils présentent, c'est que les uns n'agissent que sous l'impulsion de la force vitale, alors qu'elle est en possession de toute son énergie, et que les autres ne se produisent que lorsque cette force est affaiblie et tend à disparaître.

Un des faits les plus importants qui ont été découverts par le docteur Panum consiste en ce que le poison putride peut prendre naissance même sous l'influence de la vie, et que, dans cette circonstance, loin d'exercer une action funeste, il contribue à l'accomplissement de certaines fonctions importantes qui concourent à la conservation de l'existence. Ainsi, il a constaté que ce ferment se forme dans l'estomac et se trouve par suite associé aux aliments qui pénètrent dans l'intestin, dans lequel on parvient à constater sa présence. Ce poison, quoique soluble, ne peut être absorbé, ne pouvant pénétrer au travers de l'épithélium qui recouvre les parois intérieures de l'estomac et des intestins, mais manifeste son action, aussitôt qu'une action morbide vient produire quelque altération dans cette membrane. Dans cette circonstance, la présence du poison est attestée par la production de crampes qui se produisent dans les parois musculaires de l'estomac ou de coliques néphrétiques qui se manifestent dans l'intérieur de l'intestin.

Dans l'état normal, le ferment putride agit sur la portion des aliments qui n'ont pu être absorbés, et les transforme en fèces, après avoir désorganisé plus ou moins complétement les substances qui entrent dans leur composition. Le rôle de ce ferment paraît être de produire la désorganisation des substances non complétement digérées, et de les amener dans un état tel qu'elles puissent servir à la nutrition des bactéries, sécrétées également dans l'intestin, et qui viennent joindre leur action à celle du ferment putride, pour en amener la désorganisation complète.

L'hypothèse mise en avant par certains physiologistes et en particulier par Bergmann, laquelle consiste à admettre que le poison putride peut être considéré comme une sécrétion des bactéries, ne saurait être adoptée. D'après quelques expériences que nous avons entreprises à ce sujet, la formation du poison putride précéderait toujours l'apparition des organismes microscopiques. On sait, en effet, que les cadavres d'animaux abandonnés quelque temps après leur mort, au contact de l'air, y éprouvent des modifications dont le premier effet est une rigidité qui provient de la contraction des muscles, et auquel on a donné le nom de *rigidité cadavérique*. Or, comme tout effet a une cause, nous avons été naturellement porté à penser que, dans cette circonstance, la rigidité devait être attribuée à l'action du poison

putride qui aurait pris naissance peu de temps après la mort de l'animal, et c'est ainsi que nous avons été conduit à rechercher la présence de ce poison dans les muscles alors qu'ils sont encore contractés. Pour cela, nous avons enlevé un morceau de chair sur un chien mort depuis quarante-huit heures, et qui présentait encore tous les caractères de la rigidité cadavérique, et, après l'avoir laissé séjourner pendant quelques heures dans de l'eau distillée, nous avons cherché à y découvrir la présence des bactéries ou de tout autre organisme microscopique. Or, dans cette circonstance, notre recherche a été vaine, et nous n'avons pu constater aucune trace d'organisation dans ce liquide que nous avons évaporé à siccité et qui a laissé comme résidu une certaine quantité de matière solide que nous avons traitée par l'alcool absolu, puis redissoute dans une petite quantité d'eau, dans laquelle nous avons maintenu en suspension une faible proportion de la substance qui ne s'était pas redissoute, puis nous avons injecté le tout dans la veine jugulaire d'un chien. Cet animal a présenté au bout d'une heure tous les symptômes d'un empoisonnement putride bien caractérisé, c'est-à-dire que survinrent bientôt des crampes, des vomissements et un malaise général qui se manifesta par une respiration précipitée et haletante, un pouls rapide et des nausées de plus en plus fréquentes. Malgré la gravité de ces symptômes, l'animal ne succomba pas sous l'influence du poison, et, au bout de quelques jours de convalescence, il était entièrement remis de son indisposition.

Après avoir abandonné à lui-même le cadavre du même chien, pendant quatre jours, et après que la rigidité cadavérique semblait avoir disparu complétement, nous enlevâmes un morceau de chair de dessus ce cadavre qui commençait à répandre une odeur assez forte, et nous le mîmes à macérer pendant quelques heures dans de l'eau distillée. Au bout de ce temps, nous cherchâmes à découvrir au moyen du microscope la présence des organismes microscopiques. Dans cette circonstance, nous eûmes occasion d'observer un grand nombre de ces organismes, et en particulier ceux qu'on a désignés sous le nom de *bactéries*.

Il nous semble résulter de cette observation que l'apparition du poison putride précède celle des bactéries, et que, par conséquent, ce poison ne saurait être considéré comme une sécrétion de ces dernières ; elle nous renseigne également sur le mode d'action de ce poison chimique qui, agissant à la manière de la *strychnine*, provoquerait dans les muscles une désorganisation à la suite de laquelle prendraient naissance les bactéries chargées de compléter l'œuvre de destruction commencée par le poison putride. Telle, du reste, paraît être l'opinion du docteur Panum, qui dit dans son Mémoire : « En présence de ces observations, on ne peut guère s'empêcher d'admettre que, pour le développement de la septicémie comme d'autres maladies infectieuses, il importe de tenir compte des modifications prédisposantes du sang et des tissus, qui paraissent devoir se manifester avant l'apparition et avant le développement de certains organismes microscopiques. »

Une circonstance sur laquelle nous croyons devoir insister, c'est le changement de réaction qui se produit dans les organes musculaires quelque temps après que la vie a cessé de les animer. Pendant la vie et peu de temps après la mort, la réaction des muscles est acide, ce que prouve un papier de tournesol qu'on applique sur ces organes et qui y rougit. La réaction acide persévère jusqu'au moment où la rigidité cadavérique disparaît, c'est-à-dire jusqu'à l'instant précis où la putréfaction va commencer. Alors la réaction change et devient d'abord neutre, puis alcaline, et cet effet ne saurait être attribué à une autre cause qu'à l'action des bactéries que l'on découvre en grande abondance dans tout organe qui commence à se putréfier. Le mode d'action de ces organismes microscopiques nous semble devoir être interprété en disant qu'ils agissent sur les substances albumineuses en les dédoublant à la manière dont ils opèrent sur l'urée qu'ils transforment en ammoniaque et acide carbonique. De telle sorte que, suivant nous, la putréfaction aurait une double cause, d'abord l'action du poison putride qui, agissant à la manière d'un alcaloïde spécial, déterminerait dans les muscles une contraction si énergique qu'elle suffirait pour déterminer leur désagrégation, laquelle serait suivie de l'action des bactéries qui, en se nourrissant des éléments désagrégés, donneraient naissance aux divers produits qui prennent naissance dans l'acte de la putréfaction. En outre, l'intervention des bactéries serait signalée par un changement dans la nature de la réaction, qui d'acide deviendrait alcaline, et par un dégagement d'odeur provenant de la formation de l'ammoniaque.

La recherche de l'origine du poison putride présente un intérêt tout spécial. Si, en effet, on parvient à établir d'une manière incontestable que, si sa formation, au lieu de précéder, comme nous nous croyons autorisé à le penser, l'action des bactéries, ne venait qu'à la suite de l'intervention de ces dernières, on devrait regarder ce résultat comme très-important, puisqu'il devrait entraîner une modification dans la manière d'agir du praticien. Au lieu de chercher les moyens de neutraliser le poison putride ou de le précipiter en lui donnant une forme insoluble, on s'en prendrait certainement aux bactéries et l'on chercherait à les tuer ou à les empêcher de naître, car si on réussissait, la formation du poison ne pourrait avoir lieu. Le succès d'un pareil procédé ne prouverait sans doute pas la non existence du poison putride, là où les bactéries auraient produit la putréfaction, et l'on ne diminuerait pas le moins du monde l'intérêt qui s'attache à la participation de cette substance à la pathogenèse, si l'on constatait que, au point de vue médical, il importe d'empêcher le poison de naître, en combattant les bactéries. Malgré cela, le poison putride conserverait sa valeur pratique, attendu qu'on pourrait toujours le trouver et avoir à combattre non-seulement les bactéries, mais encore leur produit éventuel.

Pour faire disparaître les incertitudes qui règnent encore à ce sujet, et faire voir que, dans l'acte de la putréfaction, la matière essentielle est le poison putride, et que les bactéries ne sont que l'accessoire, nous allons citer les observations faites par quelques savants et dont il est permis de tirer la conséquence que nous venons d'énoncer :

Contrairement à l'observation de certains physiologistes, on a nié de bien des côtés la présence constante des organismes microscopiques dans le sang des septicémiques, comme dans celui des animaux atteints de *l'anthrax malin*. On a nié également que l'inoculation fût possible dans tous les cas avec le sang obtenu dans ces maladies, et à ce sujet on doit avoir égard aux observations de Raditsch, d'après lesquelles les bactéries qui apparaissent lors de la putréfaction, injectées, même en grande quantité, dans le sang d'animaux vivants, disparaissent et y périssent au lieu de s'y multiplier; mais, après la mort de l'animal malade, elles réapparaissent au bout de quelques heures, quand, *par l'effet du poison putride*, le sang a été modifié à ce point de cristalliser très-vite et très-complétement. Du reste, le docteur Panum avoue lui-même qu'il fut très-surpris de voir que, dans les autopsies opérées peu de temps après la mort, les bactéries baculiformes introuvables au commencement, et n'apparaissent que plus tard, tandis qu'il n'en trouvait jamais dans le sang des animaux vivants. Parfois aussi il était fort surpris de la facilité et de la rapidité avec laquelle le sang cristallisait sous le microscope; car, dans d'autres cas où la décomposition était moins avancée, il ne trouvait aucune trace de cette propriété, mais il remarquait toujours avec surprise la rapidité avec laquelle les bactéries baculiformes apparaissaient dans le sang altéré.

Des expériences nombreuses, faites par des savants dont on ne saurait contester l'autorité, nous confirment dans l'opinion que nous avons depuis longtemps énoncée, à savoir que tous les ferments figurés ou non figurés prennent naissance au sein des organismes qu'ils sont chargés de modifier. D'après ces observations, on ne saurait mettre en doute que les affections cancéreuses qui se produisent souvent dans les organes les plus profonds de l'économie, et qui, par leur position même, se trouvent à l'abri des germes répandus dans l'air, ne doivent leur origine qu'à l'action de ferments putrides ou désorganisateurs, lesquels prendraient naissance dans les organes, lorsqu'une circonstance quelconque vient à affaiblir l'action vitale des cellules qui entrent dans leur composition, à la suite de laquelle ces dernières émettent les ferments capables d'en hâter la destruction. Ce qui vient encore à l'appui de cette manière de voir, c'est que la putréfaction se détermine aussi rapidement dans les matières organiques, soit qu'elles se trouvent placées dans des localités élevées, dans lesquelles on a constaté l'absence à peu près complète de germes contenus dans l'air, que dans les lieux bas où sont situés généralement les cités les plus populeuses.

Quoi qu'il en soit de l'avenir réservé aux différentes théories qui divisent les physiologistes, on ne peut s'empêcher de reconnaître que le docteur Panum a puissamment contribué, par la publication de son Mémoire, à l'élucidation d'une question qui présentait, il y a peu de temps encore, beaucoup d'obscurité. En prouvant l'existence de ferments désorganisateurs, en enseignant le moyen de les isoler, en rendant probable qu'ils se forment dans

l'économie, il a rendu un grand service à la théorie et à la pratique. En effet, il a signalé à cette dernière les ravages que peut produire l'introduction du poison putride dans l'économie, et, par suite, les dangers que lui font courir les résorptions purulentes qui sont capables de communiquer à tout le corps l'infection putride dont il a si bien caractérisé les effets.

D'un autre côté, la théorie de la putréfaction a été éclairée d'un jour nouveau du moment où le docteur Panum est parvenu à isoler un de ces poisons putrides, dont il avait soupçonné depuis longtemps l'existence, et qu'il a fait voir que ce poison était capable d'opérer la désorganisation qui précède toujours la putréfaction. Quant à la nature du ferment putride, il l'a également précisée, en faisant voir que la putréfaction doit être attribuée à un ferment non figuré, soluble, présentant la plus grande analogie avec les alcaloïdes végétaux qui ont besoin, pour occasionner la mort, de pénétrer préalablement dans le sang; enfin il a ébranlé, sinon renversé, la théorie généralement acceptée et par laquelle on voulait voir dans les bactéries l'origine, le point de départ de toute putréfaction. Sous tous ces rapports, le travail du docteur Panum mérite de fixer l'attention de ceux qui sont à la recherche des causes qui servent à la conservation de la vie et de celles qui tendent au contraire à la détruire.

ÉTUDES SUR LA BIÈRE

Par M. L. Pasteur.

COMPTE-RENDU PAR M. CH. GRAHAM (1)

I

Il y a quelque temps, à propos d'un mémoire sur la bière que M. Pooley présenta aux *British Manufacturing Industries* de Stanford, des statistiques chiffraient le gigantesque développement que la production de la bière a pu acquérir dans le Royaume-Uni. La quantité de bière fabriquée dans les îles Britanniques, estimée considérable, forme cependant une faible portion de celle qui est préparée dans le monde entier. Selon les apparences, aucune industrie, sauf l'agriculture, n'emploie un aussi riche capital que l'industrie de la bière et tous les genres de commerce qui en relèvent. Malgré l'importance de cette branche d'industrie si vieille et présentement si étendue, les travaux scientifiques n'ont ajouté jusqu'ici que fort peu à la connaissance des faits compliqués d'un art, simple en apparence, et ont, partant, fourni bien moins le moyen de prévenir les sérieuses avaries dont ne sont pas exemptés chaque jour les fabricants même les plus consciencieux.

Le large horizon qu'au point de vue biologique de la fermentation M. Pasteur vient d'ouvrir à la science, est la suite honorable des recherches classiques décrites par l'illustre chimiste dans des mémoires lus à l'Institut de France pendant ces quinze dernières années, et résumées par lui sous une forme populaire dans ses *Etudes sur le vin*, et ses *Etudes sur le vinaigre*. Ces œuvres remarquables, contenant de longues, laborieuses et éclatantes veilles, ont fait beaucoup pour écarter les reproches adressés à la science, et ont apparu en vérité aux yeux du brasseur et du vigneron comme le ciel azuré qui vient éclairer le pilote cherchant sa route à travers la brume et incertain du port où il vogue. Industriels et savants, tous doivent des remercîments à l'illustre auteur de *la Biologie de la Fermentation*, fruit de vingt années de labeur, et il ne verra pas assurément le moins cordial, le moins sincère témoignage de gratitude dans la critique qu'on pourra faire, par hasard, ici ou ailleurs, de quelques-unes de ses propositions.

Avant de considérer la fermentation et les nouveaux aperçus de M. Pasteur ou autres chimistes sur les phénomènes intéressants et multiples groupés sous ce terme, il sera bon de discuter les changements produits dans le cours du maltage, comme acheminemen néces-

(1) Traduit du journal anglais *Nature*, du 11 janvier et du 18 janvier 1877.

saire aux changements plus considérables qui ont lieu par la fermentation proprement dite. Laissez-moi donc examiner les modifications, dues à l'influence de l'eau et de la chaleur, qui se produisent dans le grain d'une de nos céréales ordinaires, l'orge, par exemple ; qu'on vienne à le broyer et le macérer quelques heures sous une température de 60° centigrades avec cinq ou six fois son poids d'eau, on constatera que la totalité de l'amidon insoluble ou peu s'en faut (cela dépend de l'action relative des matières albumineuses qui sont en présence), est transformée en produits solubles dans l'eau. Sous l'influence des ferments albumineux, agents d'altération, l'eau est assimilée, et l'on obtient la dextrine, la glucose et les produits de transformation intermédiaires.

Cette réaction est générale et ne s'applique pas uniquement au grain de nos communes céréales, mais aussi en bloc aux autres produits végétaux amylacés. Cependant, bien que le concours de la chaleur et de l'humidité suffise pour apporter ce remarquable changement, cette opération exige un trop long temps, et les produits formés ne sont pas richement appropriés aux besoins du brasseur. Les différentes substances albuminoïdes comme la ptyaline salivaire, et celles que renferment les sécrétions du pancréas et du canal intestinal dans l'économie animale, renforcent l'action des matières albuminoïdes dans la substance ordinaire du pain, et alors produisent une plus grande humidité et, partant, solution en un temps donné. Maintenant le but du maltage est de convertir quelques matières albuminoïdes en ces agents plus énergiques de transformation, et ainsi le brasseur tire parti d'une propriété commune à tous les tissus végétaux, en vertu de laquelle la matière amylacée insoluble qu'on a amoncelée au préalable devient, par le concours de l'humidité, de la chaleur et des ferments albuminoïdes, un sucre soluble, et est exploitée avec des substances albuminoïdes pour la production de nouveaux corps.

Pour développer l'activité des ferments albuminoïdes dans l'orge, céréale surtout employée en Angleterre, l'ouvrier préposé au maltage trempe le grain dans l'eau durant cinquante ou soixante-dix heures selon sa légèreté ou l'épaisseur de la peau, c'est-à dire selon sa perméabilité à l'eau. Dès que la quantité d'eau désirée a été absorbée, on retire l'orge de la cuve et on l'étend sur le plancher de la pièce à maltage, la température la plus favorable à une saine opération de ce genre étant environ de 15° degrés centigrades. La germination du grain commence et va son train, avec diverses alternatives, jusqu'à ce que la plumule de la jeune plante qui se développe émerge assez pour satisfaire au dessein que le brasseur peut former. De la sorte, si l'on veut une ale étoffée et en quelque sorte dextrineuse, la plumule doit croître seulement jusqu'à la rainure du grain; désire-t-on une ale sèche et alcoolique, le développement s'étendra plus loin. Selon ce développement, la production des ferments varie. Ce point acquis, le malt est placé sur le plancher d'un four, ce qui arrête la germination. Sans insister d'une manière détaillée sur le maltage ou la germination, il sera utile de considérer ici quelques-uns des changements produits. Et d'abord, par l'absorption de l'eau le grain se gonfle et les ferments albuminoïdes qui existaient déjà dans le grain deviennent solubles, puis, grâce à l'humidité et à la chaleur, sont à même d'influer sur l'amidon. Cependant, une portion des substances albumineuses insolubles est rendue soluble, et contribue à la transformation de l'amidon; en même temps, se réunissant aux produits de transformation de l'amidon, sert à l'édification des cellules et des radicelles. Pendant la germination, de l'acide carbonique et de la chaleur se produisent, ainsi que dans le phénomène ultérieur de la conversion du sucre en alcool. L'analogie ne se borne pas là, car de l'alcool est aussi produit en petites quantités. Si l'on met le grain qui germe dans un vaisseau hermétiquement fermé, on verra que, dès l'arrêt du développement, la quantité d'alcool augmente sensiblement, et qu'elle est accompagnée d'une forte production de gaz formé surtout d'acide carbonique. Cette production d'alcool par les cellules végétales a déjà été constatée à propos des fruits par Lechartier et par Pasteur. L'énorme développement d'acide carbonique sans intervention d'oxygène *libre* est un phénomène très-intéressant, auquel il faut se reporter quand on considère l'influence de la levûre sur le sucre.

Dans le fait de la germination, nous avons vu un exemple de la manière selon laquelle la matière insoluble amoncelée, soit dans la graine, soit dans les tissus d'une plante, est digérée et employée pour la production de nouveaux tissus. Cette propriété n'est pas limitée à l'or-

ganisme végétal; dans les animaux également nous trouvons une matière grasse ou amylacée, soumise à l'action de ferments albuminoïdes, rendue ainsi soluble, qui devient propre à l'édification de nouvelles structures ou la production de chaleur par leur oxydation interne. Nous serions entraînés trop loin en discutant ici la manière et les agents selon lesquels les aliments albumineux, tels que la viande, le fromage, etc., deviennent solubles dans notre économie physiologique. Il suffit ici d'établir que les moyens par lesquels la nature détermine la solution désirée dans l'animal et dans le végétal, sont l'humidité, la chaleur et les ferments albuminoïdes.

Les analyses suivantes par Oudemans montrent les changements produits dans le cours du maltage et dans la dessiccation ultérieure sur le four :

	ORGE	MALT		
	DESSÉCHÉ A L'AIR	DESSÉCHÉ A L'AIR	DESSÉCHÉ AU FOUR (PALE)	DESSÉCHÉ AU FOUR (AMBRE)
Produits de torréfaction	0.0	0.0	7.8	14.0
Dextrine	5.6	8.0	6.6	10.2
Amidon	67.0	58.1	58.6	47.6
Sucre	0.0	0.5	0.7	0.9
Cellulose	9.6	14.4	10.8	11.5
Substances albumineuses	12.1	13.6	10.4	10.5
Graisse	2.6	2.2	2.4	2.6
Cendres, etc.	3.1	3.2	2.7	2.7
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0

Ces analyses, bien que faites il y a quelques années, et différant en certains points de nos connaissances actuelles, suffisent cependant pour ce que nous voulons prouver. Nous voyons que le malt desséché à l'air, comparé avec l'orge dont il provient, est pauvre en amidon et riche en fibre ligneuse.

Par contre, pour ce qui regarde les changements produits dans les substances albumineuses, nous trouvons, encore selon Oudenans :

	ORGE	MALT
Gluten soluble dans l'alcool	0.28	0.31
Substances albuminoïdes coagulables par la chaleur	0.28	0.45
— — non coagulables par la chaleur	1.55	2.08
Albumine insoluble	7.59	6.23
TOTAL	9.70	9.10

Nous remarquons qu'il y a une perte de matière albuminoïde pendant la germination, mais en même temps une augmentation dans les agents solubles ou actifs de changement, changement en vue duquel est pratiqué le maltage. Permettez-moi maintenant d'examiner les transformations que subit le malt une fois placé dans la cuve et soumis au concours de la chaleur et de l'humidité. En Angleterre, la quantité d'eau employée varie selon la nature de la bière à fabriquer ; on peut cependant l'évaluer à deux fois le poids du malt, et la température du mélange d'eau et de malt est comprise entre 63° centigrades et 67° centigrades. En l'espace d'une demi-heure l'amidon insoluble est converti en glucose et en dextrine solu-

bles. L'infusion ainsi obtenue est toutefois trop dextrineuse de sa nature pour produire une ale riche et alcoolique ; mais, comme l'opération continue, l'eau est de plus en plus assimilée, et l'on finit par avoir une infusion riche en glucose producteur d'alcool.

On a érigé et on érigera encore des théories sur les réactions et les produits. Nous devons aux recherches admirables et initiatrices de O'Sullivan la première explication claire des phénomènes qui se produisent ou plutôt de l'un d'eux. Il formule la réaction comme il suit

$$\underbrace{C^{18}H^{30}O^{15}}_{\text{Amidon.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}} + \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}}$$

Il établit que c'est là la réaction décisive des ferments solubles sur l'amidon. Cette équation toutefois n'explique que ce qui se passe quand une petite quantité de malt agit sur la pâte d'amidon à une température de seulement 40° centigrades, au plus de 45 degrés. Nous devons plutôt admettre la probabilité de plusieurs changements, l'un d'eux étant celui formulé par Sullivan. De la sorte, si la quantité d'amidon est considérable en comparaison des ferments actifs albuminoïdes, si l'eau et le temps de l'infusion sont diminués, nous obtenons une solution ayant sur le liquide de Fehling un pouvoir réducteur égal à 33 pour 100 de glucose. D'autre part, les conditions étant renversées, c'est-à-dire si nous augmentons le temps, la quantité de ferment et d'eau, on obtient une infusion ayant un pouvoir réducteur égal à 66 pour 100 de glucose.

Ici cependant l'action cesse et ce que l'on appelle la *diastase du malt* est impropre à pousser l'absorption d'eau au-delà du point mentionné en dernier lieu, alors que l'on obtient une solution qui réduit la liqueur de Fehling des deux tiers de la réduction qu'on obtient, quand l'amidon est complétement hydraté par des acides minéraux faibles.

En formulant les réactions d'après les produits de réduction de la liqueur de Fehling, nous aurions :

$$\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O \\ \hline C^{12}H^{20}O^{10} \\ C^{12}H^{20}O^{10}\,; \end{array}\right.$$

produit ayant un pouvoir réducteur égal à 33.33 pour 100.

D'autre part, si nous continuons l'action de la diastase pendant une plus longue période et avec plus d'eau, nous avons

$$\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O \\ \hline C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O \\ \hline C^{12}H^{20}O^{10} \end{array}\right.$$

produit doué d'un pouvoir réducteur égal à 66.66 pour 100 et étant apparemment le produit final de l'action de la diastase sur l'amidon.

Lorsque l'hydratation de l'amidon est effectuée par des acides dilués, nous obtenons

$$\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O \\ \hline C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O \\ \hline C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O \end{array}\right.$$

c'est-à-dire de la dextrose avec son pouvoir réducteur tout entier.

La réaction de la dextrine-maltose de O'Sullivan peut semblablement être exprimée ainsi :

$$\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{20}O^{10} + H^2O \\ \hline C^{12}H^{20}O^{10} + H^2O \\ \hline C^{12}H^{20}O^{10}\,; \end{array}\right.$$

cette réaction peut être regardée comme donnant un produit ayant un pouvoir réducteur de 44.44 pour 100.

Si cette manière de formuler est correcte, il s'ensuit qu'il y a deux autres cas possible dans lesquels une et trois molécules d'eau sont assimilées. Le glucose et la lactose sont isomériques avec la maltose de O'Sullivan et ont tous deux un pouvoir rotatoire dextrogyre Ces trois sucres de la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ subissent tous une hydratation plus profonde par l'action de la diastase, de l'eau de levûre et des acides étendus.

Bien que nous ignorions le poids moléculaire de l'amidon, nous pouvons assurément faire entendre par l'expression $(C^6H^{10}O^5)^n$ que la valeur de *n* doit être considérable et qu'une molécule d'une telle complexité formerait par addition à la dextrine plusieurs sucres isomères avec le sucrose et la dextrose et peut-être avec d'autres plus hydratés. Dans la cuve du brasseur, les produits d'hydratation varient selon le malt employé, selon le degré jusqu'auquel le maltage est poussé avant que l'on ne fasse appel à l'action dessiccatrice; plus il s'est formé de ferments actifs, plus est grande l'hydratation dans un temps donné. La quantité d'eau est un facteur important dans la marche de l'hydratation; plus elle est grande dans un temps donné, plus l'hydratation est grande; enfin les produits varient avec la quantité de temps donnée à la trempe ou à la fermentation d'hydratation.

Ainsi nous pouvons brièvement résumer les changements produits, en disant que les produits d'infusion seront plus dextrineux, c'est-à-dire moins altérés selon que nous aurons plus diminué le temps, la quantité d'eau et la croissance des plumules pendant les opérations du maltage ; d'autre part les produits d'infusion seront plus riches en glucose (dextrose) et par conséquent fourniront plus d'alcool au liquide, dans les fermentations ultérieures, lorsque nous augmenterons la quantité d'eau, le temps de l'infusion et la croissance de la plumule. Les variations de la brasserie dans cette direction en Angleterre sont donc tout à fait stériles, et les produits formés ont un pouvoir réducteur sur le liquide de Fehling, variant de 50 pour 100 à 55 pour 100 de l'hydratation totale possible par l'aide des acides minéraux.

L'usage du grain non malté est prohibé en Angleterre, tandis que le sucre de raisin et le glucose (fait par l'action de l'acide dilué sur le grain) sont permis. Les variations dans le sens de l'augmentation de dextrine ont été jusqu'à ces derniers temps très-limitées, mais d'autre part celles relatives à l'emploi des sucres générateurs d'alcool sont illimitées.

MM. O'Sullivan et Valentin, dans une communication à la Société des Arts (17 mars 1876) (1) ont montré récemment comment l'action de l'acide sulfurique étendu peut être assez régularisée pour permettre d'obtenir la réaction de la dextrine-maltose de O'Sullivan, réaction déjà décrite.

L'hydratation par le moyen de l'acide sulfurique très-étendu est poursuivie jusqu'à ce que le liquide ait un pouvoir rotatoire de + 171 degrés, indiquant deux parties de maltose (pouvoir rotatoire + 150 degrés) et une partie de dextrine (pouvoir rotatoire suivant Sullivan + 213 degrés), c'est-à-dire :

$$\frac{2 \times 150 + 213}{3} = + 171 \text{ degrés.}$$

Aussitôt que le polariscope indique que la réaction de O'Sullivan est complète, on arrête les progrès de l'hydratation, en ajoutant du carbonate de chaux. Si le mélange de dextrine et de maltose se montrait apte à former une bonne bière de garde, bien stable, MM. O'Sullivan et Valentin auraient grandement contribué à entraver la funeste tendance de la nouvelle législation qui a poussé à la production de bières de plus en plus alcooliques.

Après avoir rapidement examiné l'hydratation de l'amidon sous l'influence des ferments altérateurs albuminoïdes, il nous reste à considérer la scission des produits saccharins encore complexes de la réaction, en corps d'une structure plus simple, tels que l'alcool et l'acide carbonique qui sont dus à la fermentation proprement dite. Bien que nous ayons affaire principalement à la fermentation alcoolique, avec le dégagement d'acide carbonique qui la caractérise, nous devons nécessairement considérer d'autres produits de décomposition des corps saccharins tels que les acides acétique, lactique ou butyrique, avant de nous faire une idée nette des phénomènes qui se présentent dans la fabrication de la bière.

Examinons maintenant de plus près les produits formés par l'hydratation de l'amidon, produits que nous avons déjà étudiés.

Le *moût* (c'est ainsi que le brasseur appelle le liquide contenant les produits de l'infusion du malt dans la cuve) est séparé des matières insolubles du malt, et porté à l'ébullition dans un autre vaisseau, avec du houblon ; la quantité de cet excellent agent de préservation em-

(1) Voir *Moniteur scientifique* décembre 1876, p. 1203.

ployée dépend de la concentration du moût, de la nature du produit désiré et de la longueur du temps qu'il a à être conservé avant d'être employé.

Par la simple ébullition, quelques-uns des corps albuminoïdes sont rendus insolubles, une autre partie est précipitée par le tannin du houblon, et le liquide qui en résulte étant ains privé de quelques-unes des matières alimentaires albuminoïdes est moins susceptible d'éprouver des altérations ultérieures. Le houblon en même temps forme un agréable principe amer et ses huiles essentielles jouent un rôle important dans la préservation de la bière manufacturée. Maintenant, comme le jus de la grappe, l'infusion de malt est si riche en matières albuminoïdes que l'on a recours à toutes sortes d'expédients pour diminuer ces auxiliaires de la destruction; de là l'ébullition, l'usage du tannin, et l'emploi pendant l'infusion d'une eau dure contenant des sels de chaux. C'est surtout à cette eau que Burton doit sa réputation pour la fabrication de la bonne *ale*. Le moût qui a subi l'ébullition est placé, après refroidissement, dans les vaisseaux où il subira la fermentation et l'on ajoute de la *levûre*. Cette addition de moût est presque universelle; cependant il faut observer que pour la fabrication du *Faro* et du *Lambick*, les brasseurs belges ne se servent pas de ferment; cette absence de l'usage du houblon était autrefois plus commune en Angleterre; on la constate même encore accidentellement aujourd'hui dans le Wiltshire. En se dispensant ainsi de l'addition d'un ferment, les brasseurs suivent l'invariable pratique des fabricants de vin, qui abandonnent le moût, ou jus exprimé, à la fermentation spontanée; le vigneron peut raisonnablement compter sur une décomposition définie de son moût, mais le brasseur qui suit cette méthode ne peut guère en prédire le résultat. Nous allons voir maintenant pourquoi le moût du vigneron et le moût du brasseur se comportent si différemment, dans des conditions en apparence les mêmes. La fermentation spontanée du moût de malt, si peu pratiquée qu'elle soit aujourd'hui, est condamnée à être abandonnée dans quelques années.

Le brasseur anglais a refroidi son moût à une température variant de 14° centigrades à 18° centigrades et a ajouté de la levûre; la fermentation commence; la chaleur, si on ne l'arrête, s'élève rapidement, la quantité de levûre augmente et la plus grande partie s'élève à la surface du liquide. De là le nom de *fermentation haute* appliqué à ce procédé pour le distinguer du procédé bavarois, dans lequel la levûre tombe au fond du liquide. La température de la *fermentation basse* allemande varie de 5°.5 centigrades à 7° centigrades, température que l'on ne peut maintenir qu'en employant de grandes quantités de glace.

Les levûres *basse* et *haute* sont probablement des espèces distinctes. M. Pasteur cependant semble être dans l'erreur à ce sujet quand il dit (p. 190) que la levûre basse peut se distinguer de la levûre haute, parce que la première est moins sphérique que la seconde. Il est vrai que dans la levûre de Londres et d'Édimbourg, les cellules sont généralement rondes; cependant l'eau dure, comme celle de Burton, ou l'eau à laquelle on a communiqué artificiellement de la dureté, produit de la levûre dans laquelle les cellules ont une apparence distinctement ovoïde et ressemblent très-exactement à la levûre basse bavaroise. M. Pasteur dit en outre (p. 188 et 192) que la levûre de fond forme une bière d'une saveur plus fine et par suite conclut au remplacement des *ales* de fermentation haute, par celles fabriquées d'après le système bavarois. Ici certainement il doit penser aux produits inférieurs de la fermentation haute en France et en Allemagne plutôt qu'aux produits de l'Angleterre et de l'Écosse. Aussi lorsqu'il dit (p. 12-17) que par fermentation basse on peut produire des bières de garde, tandis que les bières produites par fermentation haute doivent être consommées sur place et ne peuvent être transportées, ses assertions paraîtront certainement étranges à un Anglais.

En se tenant loin de ces comparaisons défavorables, on trouve toujours la vérité; elle est généralement à l'extrême opposé. Les bières de Bavière et autres bières à fermentation basse sont en effet celles qui ne peuvent être ni préservées, ni transportées, sans que l'on fasse libéralement usage de la glace; même celle que l'on envoie de Vienne à Londres doit être maintenue froide artificiellement, si l'on veut éviter une destruction rapide. Pour ce qui concerne le goût, beaucoup de personnes trouvent la *Burton pale ale* ou la *Old College rent ale* supérieure à n'importe quelle bière de Bavière. La principale cause de la décadence de la production de la bière à fermentation haute sur le continent c'est que l'on a négligé l'étude des phénomènes de la fermentation, tandis que les brasseurs anglais, surtout les

brasseurs des *ales* de première qualité, ont sans cesse porté leur attention sur la température de la fermentation et sur la purification parfaite de l'ale. Là où l'on prend garde à ces circonstances, il n'est pas difficile d'obtenir des ales qui se conservent quelques années. Tout en défendant nos produits anglais si vite dépréciés par M. Pasteur, nos brasseurs seront les premiers à profiter de ses recherches biologiques pour rendre leurs produits plus stables et de meilleur goût, sans avoir recours à l'adoption générale du système excessivement coûteux de la fermentation basse.

Abandonnons cette question de la plus ou moins grande valeur relative et du développement futur des deux systèmes de fermentation, et supposons que, par l'un ou par l'autre de ces procédés, nous ayons obtenu notre verre de bière. Cette question maintenant se présente à nous, comme à tous ceux qui nous ont précédés : A quoi la fermentation est-elle due? Je me propose de discuter la réponse de M. Pasteur à cette question.

II

Qu'est-ce que la fermentation? Tel est le grand problème qu'il s'agit de résoudre. Il est nécessairement impossible, vu le court espace d'une rapide étude, d'entrer dans l'examen des nombreuses théories proposées, mais quelques explications sont indispensables pour faire comprendre les résultats de Pasteur, et l'esprit de sa réponse sur la fermentation, ainsi que sur les maladies qui s'y rattachent.

Selon Willis et Stahl, à qui nous devons les premières recherches ou explications philosophiques, la fermentation est causée par un ébranlement particulier qu'imprime un principe altérant à une autre substance, d'où suivrait une contagion indéfinie, qui simplifierait les molécules. Cette idée a été depuis reprise et developpée par Gay-Lussac, Liebig et autres savants; selon eux, la décomposition des matières albumineuses affaiblit la cohésion et dédouble le sucre en alcool et en acide carbonique. De la sorte le trouble moléculaire produit par la corruption des matières azotées dans un liquide approprié en conséquence, engendre les acides lactique et butyrique ou autres produits.

La théorie de contact, de Berzélius et de Mitscherlich, répondait à une période de l'histoire de la chimie, où la catalyse servait toujours à expliquer l'inconnu ; inutile d'insister sur ce point.

Cagniard de Latour, en 1837, prouva le premier que la levûre est composée de cellules vivantes, fait confirmé par les observations, en quelque sorte contemporaines, de Schwann et de Kützing, et depuis par Turpin et autres savants. La question toutefois demeura bien obscure jusqu'au jour où Pasteur entreprit ses études sur la nature des ferments ; elles ont duré une vingtaine d'années, les résultats obtenus ayant été communiqués à l'Académie des sciences, en France, en 1862 et les années suivantes ; ils sont actuellement résumés, avec une mesure appropriée au brasseur, dans l'important ouvrage placé devant nous. La théorie qui rattache la séparation des molécules à la putréfaction, si énergiquement soutenue par Liebig, peut être considérée comme détruite en tout point. M. Pasteur, partant de ses recherches, a prouvé d'une manière incontestable les deux propositions suivantes :

I. — Chaque altération maladive dans la qualité de la bière coïncide avec le développement d'organismes microscopiques étrangers à la nature de la bière, proprement dite.

II. — L'absence d'altération du moût de bière et de la bière coïncide avec l'absence d'organismes étrangers.

M. Pasteur a surabondamment prouvé la première proposition par des centaines d'expériences relatives à la bière malade ; dans aucun cas il n'a trouvé que le sédiment de la bière en cet état se composât seulement de cellules alcooliques globulaires ou ovoïdes, mais qu'il s'y rencontrait un plus ou moins grand nombre de corpuscules étrangers, qu'accompagnent les divers ferments de maladie déjà décrits par lui si consciencieusement dans ses *Etudes sur le vin*. La seconde proposition est un corollaire nécessaire de la première.

Nous ne pouvons mieux faire que de suivre notre auteur dans quelques-unes de ses recher-

ches qui ont prouvé la vérité de ces deux propositions. M. Pasteur, en portant à l'ébullition des infusions animales ou végétales, et il n'est pas toujours nécessaire d'employer une aussi haute température, puis, en les laissant refroidir, avec les plus grandes précautions contre l'introduction des germes répandus dans l'air, a fait voir en ce cas l'inaction de l'oxygène, enfin l'absence de putréfaction ou de fermentation.

La température à laquelle un liquide doit être chauffé pour être mis à l'abri de la décomposition varie avec sa nature. Ainsi, comme 50° centigrades suffisent pour tuer les germes dans le vinaigre, une infusion de malt doit être chauffée à 90° centigrades, le lait à 110; d'autres liquides exigent des températures encore plus élevées. Le sang et l'urine chauffés dans les ballons de Pasteur, puis refroidis avec soin d'intercepter l'entrée des germes en suspension dans l'air, ne subissent aucune altération, même quand on les garde des semaines à la température de 20° centigrades en contact avec l'air pur. La vraie oxydation n'est donc pas la cause de la fermentation et de la putréfaction. Il n'est pas nécessaire de mentionner les exceptions que certains expérimentateurs ont invoquées contre les conclusions de Pasteur; l'habileté expérimentale et les minutieuses précautions acquises à cet endroit expliquent fort bien pourquoi d'autres savants moins habiles que Pasteur se sont heurtés à une évidence contradictoire. Deux de ses plus savants adversaires, les docteurs Brefeld et Traube, viennent de rétracter leurs objections primitives aux résultats de Pasteur, et adoptent à l'heure qu'il est, sans hésitation, ses vues sur la fermentation. J'ai déjà parlé de ce fait, que le brasseur de temps à autre et le vigneron toujours abandonnent le liquide saccharin à la fermentation spontanée; voilà quelques années que Pasteur a démontré pour la première fois que la poussière qui couvre la surface de la grappe contient de petits organismes nécessaires pour la fermentation du vin, et que quand on les a détruits ou chassés, la fermentation n'a point lieu. De la sorte le jus chauffé dans un ballon de Pasteur avec les précautions requises pour empêcher l'air impur d'entrer, n'éprouvait point la fermentation quand on l'exposait librement à l'air libre; mais ce phénoméne s'accomplissait aisément si l'on ajoutait un peu de la poussière qui recouvrait la peau. Venait-on à chasser cette poussière au moyen de quelques gouttes d'eau et à la mettre en ébullition avant de l'ajouter au moût, la fermentation n'avait point lieu. Ainsi la poussière qui recouvrait la peau contenait les ferments; M. Pasteur a montré leur nature et leurs traits distinctifs.

Dans le cas d'ébullition du moût de bière, il n'y a nécessairement aucun organisme vivant, et par conséquent, comme M. Pasteur l'a fait voir, il ne s'opère aucun changement quand le moût refroidit dans un vaisseau où ne pénètre que de l'air pur. Si cependant le moût refroidi est exposé à l'air, des ferments de diverses espèces, tels que le *Saccharomyces cerevisiæ* (espèce rare), les *Saccharomices pastorianus* et *apiculatus*, et autres ferments alcooliques, tombent dans le liquide; en même temps, toutefois, ils sont accompagnés d'un plus ou moins grand nombre de ferments lactiques et butyriques et autres organismes d'altération. Dans une brasserie où d'autres fermentations sont poursuivies, sans doute le nombre des ferments alcooliques sera plus grand et celui des bactéries nuisibles moindre que dans d'autres localités; encore dans certains cas verrons-nous la bière être de qualité inférieure, par suite de l'abondance des acides acétique, lactique et butyrique, et autres produits de la putréfaction. M. Pasteur ayant démontré d'une manière satisfaisante que la fermentation alcoolique était due à l'action de certains organismes vivant et se reproduisant dans un liquide saccharin, la question est de savoir si le genre *Penicillium glaucum* et l'*Aspergillus glaucus* peuvent être transformés en véritables ferments alcooliques de bière ou de vin, et il y a la question encore plus vaste de la conversion d'un ferment en un autre, question vitale pour le brasseur, car si cette théorie de la conversion d'une espèce de ferment en un autre est vérifiée, l'espoir d'améliorer ses procédés sera déçu ou ajourné dans un avenir lointain. Dans ses recherches à ce sujet, M. Pasteur s'est servi du liquide de M. Raulin, son élève :

Eau	1500 parties.
Sucre de canne	70 —
Acide tartrique	4 —
Nitrate d'ammoniaque	4 —
Phosphate d'ammoniaque	0.6 —

Nous devons renvoyer le lecteur au livre de M. Pasteur où il traite des procédés et des précautions requises pour empêcher l'introduction d'organismes étrangers. On ne peut lire cette partie de son ouvrage sans être vivement frappé de la merveilleuse habileté que déploie l'auteur à l'effet de découvrir et de surmonter les difficultés, comme aussi d'écarter les sources d'erreurs, d'où sont sont émanées tant de conclusions erronées. Nous pouvons dire, pour résumer ce passage, que chaque fois que les précautions nécessaires ont été observées, il n'a point constaté le changement du penicillium en levûre alcoolique ou en mycoderma, ni la production de vibrions par la levûre, ni le passage des *mycoderma aceti* à l'état de levûre. Un jour, M. Pasteur lui-même pensa avoir découvert la conversion des *mycoderma vini* en véritables ferments alcooliques, mais il reconnut son erreur; il n'avait pas pris les précautions les plus rigoureuses, sa première supposition péchait par la base.

Dans ses expériences relatives aux *mycoderma aceti* et aux *mycoderma vini* et exécutées avec cette admirable délicatesse et cette attention minitieuse qu'on lui connaît, il a fait voir que ces organismes au contact de l'air brûlent le sucre du liquide sur lequel ils sont posés; bien loin de fournir des quantités appréciables d'alcool, les *mycoderma vini* consument entièrement le peu d'alcool que possédait auparavant le liquide. Sont-ils submergés, bien que la vie soit en eux bien moins active, ils continuent à vivre quelque temps, subissent des transformations dans leur structure, tirant du sucre l'oxygène nécessaire et produisant de l'alcool; tel est le cas du *penicillium glaucum* et de l'*aspergillus glaucus* dans pareilles conditions de submersion. Nous devons admettre avec Pasteur ce fait : la production d'alcool et d'acide carbonique par le sucre, en d'autres termes, la fermentation alcoolique, est un phénomène chimique qui se rattache à l'existence de cellules dans le moment où elles sont soustraites à l'influence de l'oxygène libre et plongées dans une liqueur saccharine capable de produire de l'oxygène et de la chaleur par sa décomposition. La faculté de produire de l'alcool n'est donc pas la propriété particulière de tel ou tel organisme, mais une fonction générale de la vie des cellules, quand elles sont éloignées de l'air et réduites à soutirer l'oxygène nécessaire par la décomposition de leur aliment. La durée de leur existence et la production d'alcool varieront avec la faculté qu'auront les cellules de reproduire leur espèce dans cet état de submersion. J'ai déjà parlé de la production d'alcool et d'acide carbonique quand le malt germant est placé dans un vaisseau hermétiquement fermé. Telles sont les circonstances dans lesquelles l'alcool et une grande quantité d'acide carbonique sont produits pendant un long temps; la masse humide devient ainsi indéfiniment acide, la production d'alcool cessant, l'acide acétique et autres étant formés avec accompagnement d'odeur fort éthérée. Quand je relatais cela pour la première fois en 1873, j'ignorais les conclusions antérieures de M. Pasteur sur l'action des cellules végétales. MM. Lechartier et Bellamy publièrent en 1874 les estimables recherches qu'ils avaient poursuivies quelque temps, et prouvèrent d'une manière incontestable que les cellules de fruits possédaient le pouvoir, une fois soustraites à l'oxygène libre, d'obtenir ce gaz au moyen de la décomposition du sucre, l'alcool et l'acide carbonique étant produits, bien qu'on ne les trouve pas dans la proportion qu'on observe au sein de la véritable fermentation alcoolique. Nous savons par les recherches de notre auteur, solidement confirmées par celles de Lechartier et de Bellamy, que la vie active des cellules, une fois soustraites à l'influence de l'oxygène libre et une fois placées dans des conditions telles qu'elles puissent tirer ce gaz des matières saccharines, continue quelque temps à exister en produisant de l'alcool et de l'acide carbonique. Les cellules, par exemple, de fruits et de grains, qui ne peuvent pas se reproduire dans de telles conditions, meurent rapidement, et la quantité d'alcool produit est faible; d'autre part, celles qui peuvent se reproduire par la germination deviennent de vrais ferments, et leur action ne cesse que quand la force primitive de reproduction, énergie due aux conditions où elles étaient auparavant, dans leur vie aérienne, cesse également. Ainsi, quand le *Mucor racemosus* était submergé dans un liquide saccharin, on constatait que la fermentation alcoolique était d'abord active, qu'elle cessait ensuite, les cellules étant déformées dans leurs contours, pleines de granulations et mortes, selon toutes les apparences. Cependant l'introduction d'un peu d'air pur ranimait leur organisme qui semblait mort, et de nouveau, pour un moment, se produisait la fermentation alcoolique. L'oxygène libre par conséquent doue ces simples cellules-plantes d'une énergie qui les rend capables, pour un temps plus

ou moins long, d'exister, indépendamment de l'oxygène libre, en tirant de leur aliment l'oxygène nécessaire. J'ai dit *pour un temps*, car le *mucor racemosus* ou le mycoderma plongés dans un liquide perdent bientôt leur activité et cessent d'agir, les vrais ferments de levûre dans les mêmes conditions étant capables, pendant une bien plus longue période, de se produire et de prolonger leurs fonctions vitales; cependant, même pour ceux-ci, Pasteur a prouvé la nécessité d'une aération périodique pour les replacer dans leurs conditions normales aériennes, fait depuis longtemps connu de ces brasseurs anglais qui emploient la méthode de *rousing*, consistant à stimuler l'activité de la levûre. Les investigations de Pasteur sur la fermentation ont prouvé d'une manière convaincante, au moins pour la plupart des esprits, l'impossibilité de soutenir l'*ébranlement particulier* et la *génération spontanée*, comme étant les vraies causes de cet intéressant phénomène.

Outre ce fait d'une vie continuée indépendamment de l'oxygène libre, fait que manifestent les cellules de la levûre, il y a une autre physionomie d'un caractèr exceptionnel, qu'elle possède, c'est-à-dire que son développement n'est pas proportionnel au sucre décomposé. Pour un poids donné de levûre formée, on peut avoir dix, vingt ou cent fois son poids de sucre décomposé. Il peut y avoir intérêt à connaître à ce propos deux expériences parmi tant d'autres; elles jettent de la lumière sur cette question et sur celle de l'influence de l'oxygène dissous dans un liquide saccharin. M. Pasteur a pris deux ballons remplis en partie d'un liquide contenant, de part et d'autre, 150 grammes de sucre; l'un (*a*) était entièrement privé d'air; l'autre (*b*) contenait de l'air. Une simple trace de levûre (*species, saccharomyces Pastorianus*), était ajoutée à chacun. La fermentation en (*a*) était lente, et au bout de dix-neuf jours, quand l'expérience fut terminée, il y avait encore un léger dégagement d'acide carbonique; en (*b*), la fermentation était active; elle cessa entièrement le neuvième jour. Le poids de la levûre formée fut déterminé dans les deux cas, comme aussi celui du sucre qui n'avait pas subi la décomposition; voici les résultats :

a.	Poids de levûre formée	$1^{gr}.368$
	Sucre non décomposé	$4^{gr}.600$
b.	Poids de levûre formée	$1^{gr}.970$
	Sucre non décomposé	$0^{gr}.0$

En *b*, par conséquent, bien que le liquide fût loin d'être saturé d'air, la décomposition du sucre fut complète en huit jours, tandis qu'en *a*, même au bout de dix-neuf jours, il restait encore du sucre. Le poids de levûre formée était dans le rapport de 1 à 76 de sucre décomposé en *b*; le rapport n'était que de 1 à 89 en *a*. Dans une autre expérience, relative à une dissolution de sucre complétement privée d'air, la totalité du sucre ne fut pas décomposée même au bout de trois mois; la levûre produite était déformée en apparence et la proportion de la levûre à l'alcool produit était de 1 à 176. En renversant l'expérience, de manière à obtenir une saturation complète et constante du liquide par l'air, la proportion de la levûre formée à l'alcool s'élevait à 1 pour 4. Dans ce dernier cas la levûre agissait plus comme un mycoderma ou une moisissure que comme un vrai ferment. Nous pouvons résumer l'ensemble des faits élucidés par Pasteur, par cette proposition générale : *La production de la levûre et celle de l'alcool sont, l'une directement, l'autre inversement, proportionnelles à la consommation de l'oxygène libre.*

M. Pasteur ayant démontré que les altérations dans la levûre, dans le moût et dans la bière sont dues à l'action d'organismes microscopiques autres que les vraies cellules de levûre, et que ces ferments de maladie sont détruits à une haute température, il suit que, si un moût porté à l'ébullition est refroidi dans des conditions qui empêchent l'entrée de ces germes, et si la fermentation a lieu avec de la levûre pure, on obtiendra une bière qui, tant qu'elle ne sera pas exposée à l'air chargé de germes, demeurera inaltérable pendant un temps indéfini. M. Pasteur a fait bénéficier les hommes de métier d'un appareil qui assure ces conditions, et il a appliqué son procédé de fermentation sur une large échelle, dans plusieurs brasseries de France, avec beaucoup de succès, relativement au goût et aux qualités hygiéniques du produit. L'adoption générale de nouvelles et coûteuses applications doit nécessairement être lente. Il n'est pas non plus essentiel que les conseils de Pasteur soient, dans tous les cas,

suivis d'une manière complète. Le brasseur intelligent qui tient la clef de son métier saura assurer les saines fermentations et éviter les malsaines, sans remplacer de coûteux appareils par d'autres qui le sont bien davantage. A cet effet, cependant, le microscope doit être journellement dans les mains, si l'on veut récolter une levûre aussi pure que possible, et ces procédés techniques de sélection et de purification doivent être de plus en plus dirigés par cet instrument inappréciable. Le choix et la conservation de la levûre, les soins, l'élimination graduelle des ferments malades seront l'objet des efforts éclairés et non pas du simple hasard, comme autrefois. Le spécialiste voudra bien lire et relire l'ouvrage qui est devant nous; une fois possesseur de la méthode et des résultats, il maîtrisera nombre de difficultés de son art.

Quelques conseils sont donnés (p. 224 et suivantes), relativement à la purification de la levûre; ils intéressent le brasseur aussi bien que le chimiste. Donner les détails du procédé allongerait trop cette notice; qu'il suffise ici de constater que l'auteur recommande d'employer une solution faible de sucre légèrement acidulée avec l'acide tartrique. Dans quelques cas il emploie en outre une trace d'acide phénique. Ce liquide détruit un peu de vraie levûre, mais il nuit davantage aux ferments de maladie. N'oublions pas que l'aération, nuisible à la plupart des ferments de maladie (excepté naturellement le *mycoderma vini* et le *mycoderma aceti*), stimule fort le *saccharomyces*; ainsi cette méthode peut être employée seule ou conjointement avec d'autres indiquées par Pasteur. Les personnes intéressées en la matière, et particulièrement les brasseurs, feront bien d'étudier avec soin l'ouvrage lui-même; ils y trouveront, sur ce sujet et sur bien d'autres que nous n'avons pas touchés ici, des renseignements précieux et féconds.

En terminant notre rapide esquisse des recherches biographiques de Pasteur sur la fermentation, quelques mots sur les produits formés ne seront pas hors de place.

On a fait de temps à autre de nombreux efforts pour exprimer par une équation chimique la décomposition du glucose par la cellule de levûre. Jusqu'à la découverte de l'acide succinique par Schmidt et de la glycérine par Pasteur, les efforts entrepris étaient loin d'être satisfaisants. Selon Pasteur, 100 parties de sucre de canne correspondant à 105.26 parties de sucre de raisin ont donné, après fermentation :

Alcool	51.11
Acide carbonique	49.42
Acide succinique	0.67
Glycérine	3.06
Matières unies aux ferments	1.00
	105.26

Par conséquent 95 parties de sucre de canne se scindent en acide carbonique et en alcool; une partie est assimilée par la levûre et quatre parties sont converties en acide succinique et en glycérine.

Monoyer a proposé l'équation suivante pour figurer la décomposition de ces quatre parties de sucre :

$$\underbrace{4\,(C^{12}H^{24}O^{12})}_{\text{Sucre de canne. hydraté.}} + \underbrace{CH^2O}_{\text{Eau}} = \underbrace{2\,(C^4H^6O^4)}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{12\,(C^3H^8O^3)}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{4\,CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + O^2$$

L'oxygène mis en liberté entretient la vie de la plante. Il est impossible en ce moment toutefois de formuler les réactions qui s'opèrent, car elles varient selon la température, la pression, le genre de levûre et la nature du liquide saccharin. M. Pasteur lui-même a fait observer que les proportions d'acide succinique et de glycérine varient dans les différentes expériences.

M. Horace Brown, dans des expériences admirables et fécondes, relatives à l'influence de la pression sur les produits de la fermentation (1), a fait voir que, dans la fermentation alcoolique, outre l'acide carbonique, il se forme toujours une petite quantité d'azote, d'hydrogène

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1872, p. 570.

et un hydrocarbure de la série du gaz des marais; l'azote se dégage de l'albumine du moût. En diminuant la pression, on voit augmenter la quantité d'hydrogène dégagé, ainsi que celle d'acide acétique et d'aldéhyde. Ces produits, bien que faibles comparativement à l'alcool et à l'acide carbonique, résultats principaux de la fermentation, suffisent pour expliquer l'odeur éthérée d'une cuve qui fermente. Pasteur a noté antérieurement la production de petites quantités d'acide volatil. En électrolysant une faible solution aqueuse de sucre interverti, Brown a obtenu de l'acide carbonique, de l'hydrogène et de l'oxygène, en même temps une quantité sensible d'aldéhyde et d'acide acétique, avec un peu d'acide formique. Il se peut que l'eau soit décomposée, dans la fermentation, en petite quantité, fait qui a lieu précisément dans la végétation ordinaire; c'est un phénomène bien probable; mais nous n'avons point de faits qui confirment cette assertion. Nos connaissances actuelles, sur le phénomène chimique de la fermentation, sont tant soit peu vagues et générales; il reste beaucoup à faire avant que nous puissions, par des moyens purement physiques, décomposer le sucre ou produire les résultats que donne la cellule de levûre.

Nos progrès scientifiques vont du même pas que notre pouvoir d'imiter les produits de la vie, et à coup sûr un jour viendra où l'alcool sera produit par des moyens simplement physiques ou chimiques. Pour maintes années encore, pour la production de l'alcool, il faudra nous en reposer sur les merveilleux organismes connus sous le nom de levûre. L'histoire de leur vie et leur actions sur les liquides ont été mis en lumière par le génie et la patience de Pasteur; c'est lui qui nous a mis à même de choisir les ferments qui doivent fournir les résultats cherchés; grâce à lui nous ne sommes plus à la merci du hasard.

Le brasseur et le vigneron ne sont pas les seuls qui soient redevables à l'illustre Français dont nous avons examiné brièvement l'ouvrage; tous nous sommes intéressés dans le domaine bien plus vaste de l'action des germes, qu'il a ouvert devant nous; ainsi mainte maladie de l'homme, jusqu'ici obscure et inexplicable, comme l'était la fermentation, sera élucidée par les lumières de son enseignement.

L'homme qui nous a de la sorte introduits dans le temple mystérieux de la nature peut être assuré de la reconnaissance de ses confrères, qui lui témoignent la sympathie la plus vive, la plus profonde, la plus respectueuse, à lui notre guide, dont la santé et la vue ont été mises en péril, compromises dans sa tâche de dévouement.

La France a inscrit maint grand nom au livre de la gloire; elle n'en saurait trouver un plus noble, un plus éclatant que celui de Pasteur.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31, et février, p. 198.

L'industrie du sulfure de carbone.

Par le docteur O. Braun, à Berlin.

Le sulfure de carbone étant un corps relativement nouveau et encore peu employé dans l'industrie malgré ses propriétés si importantes, il sera utile ici de jeter aussi un rapide coup d'œil sur le début de sa carrière industrielle, comme l'a fait aussi S.-W. Hofmann, dans son Rapport sur l'exposition de Londres de 1862 (1), bien qu'il appartienne à un temps qui ne rentre pas tout à fait dans les limites de ce Rapport.

(1) Voir *Moniteur scientifique* 1864, octobre, p. 882.

HISTOIRE DU SULFURE DE CARBONE JUSQU'A L'ANNÉE 1862

Le sulfure de carbone a été découvert par Lampadius (1), et étudié dans ses principales propriétés dès le siècle dernier (1796); mais c'est en 1838 seulement qu'il a été préparé en grande quantité, par Schrœtter (2). Celui-ci a donné lui-même la description de l'appareil dont il s'est servi.

C'est un cylindre en argile réfractaire, dans lequel on chauffe du charbon de bois; du soufre liquide est introduit dans le cylindre par une ouverture située près du fond, à la partie supérieure est adapté un tube qui donne issue au sulfure formé.

Cet appareil ne donnait que 20 kilogrammes de sulfure de carbone en douze heures, mais il représente le type qui a servi de principe à toutes les dispositions adoptées pour la fabrication en grand.

L'opinion très-répandue, qui attribue à Deiss la priorité de cette fabrication en grand, est erronée.

En effet, Parkes (3) a pris en Angleterre, le 27 juin 1843, un brevet pour la purification de la gutta-percha et autres sortes de caoutchoucs au moyen du sulfure de carbone, dont il a fait fabriquer « plusieurs tonnes » par Jesse en 1844; la livre anglaise lui revenait à 3 pences (30 centimes).

Deiss (4), d'après son propre témoignage, n'a commencé à préparer le sulfure de carbone qu'en 1848, et c'est en 1855 seulement qu'il était en état d'en fournir 150 kilogrammes par jour (5). Il a donc été devancé en Angleterre d'une année environ; mais même en France il n'a pas été le premier. Cet honneur, d'après un travail de Louis Dieulafait (6), appartient à Chandlon et Perroncel (7). Ceux-ci avaient cependant eux-mêmes été précédés par Marquart (8), de Bonn, qui fabriquait du sulfure de carbone depuis 1850.

Deiss n'a pas non plus cet autre mérite, qu'on lui a encore attribué par erreur, d'avoir *le premier* employé le sulfure de carbone comme moyen d'extraction; car, avant lui, Ferrand a fait breveter en France (9), le 17 janvier 1855 (pour Millon), un procédé pour extraire les parfums des végétaux, à l'aide de l'éther ou du sulfure de carbone.

Mais sans avoir ces mérites de priorité, Deiss est incontestablement celui qui a le plus fait pour le développement de l'industrie du sulfure de carbone.

Voulant se créer un débouché pour sa marchandise (en 1856 il pouvait déjà produire 500 kilogrammes par jour), il projette de vastes plans d'application à l'extraction des os, des graines oléagineuses, de la laine, etc., et il cherche aussitôt à réaliser ces conceptions, en commençant par prendre des brevets en France et en Angleterre.

En 1857, Seyfferth (10), à Brunswick, entreprend la fabrication du sulfure de carbone. Il imagine des procédés d'applications à l'extraction et même au mouvement des machines à vapeur, les fait breveter en Bavière, et s'applique pendant quelques années avec beaucoup d'ardeur à les mettre en pratique. En 1858, Joly et Cazalat (11) construisent leur appareil. En 1859, Bonière (12) extrait les épices, tels que le poivre, au moyen du sulfure de carbone; en 1860 il fait connaître un appareil et un procédé pour purifier le sulfure destiné à cet usage. En 1861, Deiss donne la description de son appareil de préparation perfectionné, et celle d'un

---

(1) Lampadius. *Jehleris journ. de chemie*, 1796, t. II, p. 192.

(2) Buchner, *Repert.*, t. XV, p. 375; *Annales de Chem. Pharm.*, t. XXXIX, p. 207.

(3) Alex. Parkes. *Chem. News* 1867, n° 394, p. 321; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 177.

(4) Deiss. *Comptes-rendus*, t. XLII, p. 207.

(5) Deiss. *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 75.

(6) *Moniteur scientifique*, 1865, p. 298.

(7) Payen. *Précis de chimie industr.*, 4e édit., p. 128.

(8) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXLIX, p. 316.

(9) Ferrand. *Brevets français*, 17 janvier 1855.

(10) Leypserth. Bayer. *Zunst u. Gewerbeblatt* 1857, p. 735; *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 128, et 1860, p. 447

(11) *London Journ. of Arts*, 1858, p. 216; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 138.

(12) *Génie industr.*, 1860, p. 174.

autre appareil qui devait servir à l'extraction des graines oléagineuses, mais se trouva ne pas remplir le but. En 1862, Lœwenberg (1) prend un brevet pour un appareil d'extraction. Enfin, dans la même année, Gélis (2) donne une méthode de préparation du prussiate de potasse par le sulfure de carbone, qui est transformé d'abord en sulfocyanure d'ammonium (3). (Voyez aussi, dans ce Rapport, l'article sur les composés du cyanogène.)

Diverses communications ont été publiées sur l'application du sulfure de carbone. En 1857, Bacon (4) indique la manière de travailler à nouveau le vieux caoutchouc. On le divise en fragments et on le ramollit en le traitant par le $^1/_{10}$ de son poids de sulfure de carbone et 2 fois $^1/_2$ d'alcool pur. Duvivier et Chaudet (5), Burnitz (6), Sautelet (7), Haas (8), Perra et Hougue (9), Bolley (10), ont écrit sur le moyen de façonner le caoutchouc neuf à l'aide du sulfure de carbone. Il ne rentre pas dans le cadre de cet article de donner de plus longs détails sur ces publications qui touchent plus spécialement à l'article Caoutchouc.

ÉTAT DE L'INDUSTRIE DU SULFURE DE CARBONE EN 1862

Préparation. — La seule méthode en usage est celle qui avait déjà été indiquée par Lampadius; elle consiste à diriger de la vapeur de soufre à travers du charbon incandescent. R. Wagner a proposé de distiller des sulfures métalliques avec du charbon (11), mais ce procédé n'a pas encore été exécuté dans la fabrication en grand. A l'exception de l'appareil de Galy et Cazalat, qui sera décrit plus loin, tous les autres appareils de préparation se ressemblent. Ils se composent tous d'une cornue verticale scellée dans un four et pourvue de deux ouvertures près du couvercle. Par l'une d'elles, un tube droit, ouvert aux deux extrémités, descend presque jusqu'au fond de la cornue (12), l'autre ouverture est traversée par un tube communiquant avec un appareil réfrigérent. Cet appareil est disposé de manière à n'être pas obstrué par suite de la solidification du soufre et à donner libre passage aux gaz qui se forment.

La manœuvre de tous ces appareils est également identique.

On remplit la cornue jusqu'au bord supérieur avec du charbon de bois (ou avec du coke), on la recouvre de son couvercle et on établit la communication avec le réfrigérent; quand le charbon est devenu incandescent sous l'action du feu allumé au-dessous de la cornue, on introduit dans celle-ci du soufre en morceaux par le tube descendant, que l'on ferme aussitôt avec un bouchon d'argile humide ou de toute autre matière semblable. Le soufre se vaporise rapidement sur le fond rouge de la cornue; en traversant de bas en haut le charbon ardent, la vapeur se combine avec le carbone et va se condenser dans le réfrigérent en sulfure liquide. La marche de l'appareil est continue. On ajoute du soufre toutes les dix minutes et du charbon toutes les douze ou toutes les vingt-quatre heures.

Deiss est le seul (13), qui, en 1861, plaça une grille dans la cornue vers le quart de sa hau-

---

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 79.

(2) Hofmann. *Reports by the furies*, 1862, p. 62.

(3) Comparer Millon dans *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 254; et Wood, dans *Deutsche industriez*, 1865, p. 428.

(4) Bacan. *Wagner's Jahresbericht*, 1857, p. 426.

(5) *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 375.

(6) *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 370.

(7) *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 371.

(8) *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 584.

(9) *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 584.

(10) *Wagner's Jahresbericht*, 1860, p. 552.

(11) C'est à cette réaction que le sulfure de carbone du gaz d'éclairage doit son origine. Comparer sur ce sujet: Laming; *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 658; *Nature*, 1872, t. VI, n° 131.

(12) Cette disposition a été appliquée pour la première fois, par M. le docteur Quesneville, pour la préparation des chlorures volatils. (Voir *Journal de Pharmacie*, juin 1829.)

(13) Deiss. *Wagner's Jahresbericht*, 1861, p. 162.

teur, afin de ménager un espace pour les résidus de charbon et de soufre, analogue à la cendrière d'un four ordinaire.

Le plus grand inconvénient de la fabrication, c'est qu'il faut trop souvent vider la cornue pour retirer les résidus. C'est là non-seulement un travail désagréable pendant lequel les ouvriers sont très-exposés à la chaleur et aux vapeurs du sulfure de carbone qui brûle, mais il y a en outre perte considérable de matériaux et de temps. Dans certains endroits, le voisinage était incommodé par les vapeurs de sulfure de carbone qui s'échappaient dans l'atmosphère.

L'appareil de Galy, Cazalat et Huillard, breveté en Angleterre, ressemble à l'appareil à hydrogène de Fages, à Limoux. Il se compose d'une cornue, dans laquelle une partie du charbon, en brûlant, rend incandescente l'autre partie.

Le grand four cylindrique est divisé par deux grilles d'argile réfractaire, en deux compartiments de grandeur presque égale. Le supérieur aboutit à une courte cheminée qu'on peut fermer au moyen d'une soupape. Sur le pourtour de la cheminée est un vase annulaire en fer, duquel le soufre, à l'état liquide, coule dans la partie supérieure du four.

Le compartiment inférieur peut, par un tube débouchant près de la base, être mis en communication avec un réfrigérent. Il est en outre pourvu d'une ouverture se fermant à volonté, par laquelle on introduit le coke; une seconde ouverture située très-près du fond, sert à l'entrée de l'air.

La manière de procéder est la suivante : après avoir allumé, dans la partie inférieure du four, un feu de coke, on la remplit entièrement avec du coke, et, la soupape de la cheminée étant ouverte, et la communication avec le réfrigérent iuterrompue, on entretient le feu jusqu'à ce que tout le contenu du four soit devenu rouge, et que le soufre dans le vase annulaire se soit fondu. On ferme alors la soupape de cheminée, on intercepte le passage de l'air, on relie l'espace inférieur avec le réfrigérent et l'on fait couler du soufre sur la grille double qui est passée au rouge. Le soufre se vaporise très-rapidement, traverse le coke incandescent de haut en bas et s'échappe à l'état de sulfure de carbone vers le réfrigérent.

Au bout de quelque temps, la température du coke s'abaisse au point qu'il ne se forme plus de sulfure de carbone; on interrompt alors l'écoulement du soufre ainsi que la communication avec le réfrigérent, et l'on ouvre la soupape de la cheminée et le soupirail inférieur pour laisser de nouveau l'air se porter sur le coke. Le sulfure de carbone et le soufre restés dans la cornue s'enflamment, une partie du coke brûle également, le four s'échauffe de nouveau, on remet du soufre dans le vase annulaire, on rajoute du coke et le même jeu recommence.

Cet appareil serait évidemment parfait, si la combinaison du soufre avec le carbone dégageait de la chaleur. Malheureusement c'est le contraire qui a lieu, de la chaleur est absorbée, ce qui rend nécessaire de renouveler trop souvent l'entrée de l'air. Des explosions ne se produisent pas, parce que la vapeur de sulfure de carbone s'enflamme avant que son mélange avec l'air ait le temps de se former; mais une grande quantité de soufre est perdue ou bien n'est utilisée que comme combustible. C'est pour cette raison probablement, que, malgré les grands avantages, cet appareil n'est pas beaucoup employé à cet usage. Convient-il mieux pour la fabrication de charbon d'os, comme le veut son inventeur? L'auteur ose en douter.

Revenons à l'appareil primitif et voyons les diverses améliorations qui y ont été apportées et les défauts qu'il peut encore avoir dans l'état actuel. Si dans le début, on employa des cornues en argile, c'était uniquement parce qu'on s'exagéra la température nécessaire pour la formation du sulfure de carbone. Les cornues de fonte, de 50 à 75 millimètres d'épaisseur, qui sont maintenant universellement employées, si elles sont bien scellées dans le mur du four, tiennent, sans s'échauffer trop, pendant plusieurs mois, de sorte que dans une cornue pesant 1,000 à 2,000 kilogrammes, on peut préparer 20,000 kilogrammes et plus de sulfure de carbone. Pendant l'opération, la cornue augmente notablement de volume et se change presque entièrement en un sulfure de fer très-peu soluble dans de l'acide étendu. Si le scellement n'est pas convenablement exécuté, si le fer est de mauvaise qualité, la cornue est mise hors d'usage au bout de quelques jours.

La grandeur, la forme et le nombre des cornues ont été diversement modifiés; on a em-

ployé des cornues ayant jusqu'à 1 mètre de diamètre et plus de 2 mètres de hauteur; on en a muré de 1 à 4 dans un même four, mais toujours dans une position verticale; inclinées, elles pourraient aussi servir, mais horizontales elles seraient absolument inutiles.

Le diamètre des cornues ne doit pas être trop grand; il ne doit pas dépasser $0^m.4$, car dans le cas contraire, on est obligé d'élever la température sur la périphérie, à un degré où elle devient nuisible pour l'avoir au degré convenable au centre; c'est pourquoi il serait rationnel de se servir de cornues elliptiques, du genre de celles qui ont été décrites par Gérard, de Grenelle, dès 1859.

Ce fut un progrès notable que de faire arriver le soufre sur le charbon dans la cornue, non pas à l'état solide ou liquide, mais à l'état de vapeur; car cela permet d'employer du soufre moins pur.

On a cherché à combiner l'avantage des cornues en fer avec ceux des cornues ordinaires en argile; et dans ce but on employa des cornues de fer, revêtues en dehors et en dedans d'une couche d'argile; mais ces tentatives n'ont pas abouti. L'auteur, pour sa part, croit qu'il était impossible que cela pût conduire à de bons résultats. En effet, le fer se change en sulfure et augmente considérablement de volume; de sorte qu'en admettant que l'on puisse trouver une argile qui ne se crevasse dès qu'on commence à chauffer, elle se déchirera infailliblement au bout de quelque temps d'exercice. Peut-être des cornues en fonte émaillée seraient-elles durables.

Le mode de préparation actuel a encore, en général, grand besoin d'amélioration, tant sous le rapport du rendement, de la dépense en combustible, de l'usure de l'appareil qu'au point de vue de la salubrité de l'opération pour les ouvriers, qui sont incommodés par les vapeurs sulfureuses et la chaleur.

Le charbon de bois et le coke n'étant pas du carbone pur, mais renfermant en outre des éléments cinéraires, de l'oxygène et de l'hydrogène, il se forme aussi divers produits étrangers; le sulfure d'hydrogène diminue la production en sulfure de carbone, d'abord parce qu'il contient lui-même du soufre, et ensuite parce qu'il sort du réfrigérent saturé de vapeurs de sulfure de carbone. Ce mélange, d'une odeur des plus désagréables, est très-incommodant pour les ouvriers et le voisinage. Le moyen proposé par Deiss, d'absorber ce sulfure d'hydrogène par l'hydrate de chaux n'a pas donné de résultats satisfaisants.

En dehors du sulfure d'hydrogène, il se forme encore d'autres corps volatils, auxquels s'applique également ce que l'on vient de dire de ce dernier. Une partie de ces gaz se dissout dans le sulfure de carbone condensé, et lui communique une odeur nauséabonde.

La quantité des gaz augmente beaucoup avec celle de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'humidité contenus dans le charbon, de sorte qu'il est utile de le faire griller immédiatement avant de le porter dans les cornues, ou bien, si cela a été fait plus tôt, de le laisser refroidir dans des vases parfaitement clos.

En somme, la préparation du sulfure de carbone se résume en ceci :

On emploie une cornue formée d'une substance très-dense, de fonte par conséquent; on la remplit aussi complétement que possible (1), soit de charbon de bois très-pur, c'est-à-dire très-riche en carbone, soit de coke; on la chauffe d'une manière très-égale au rouge de moyenne intensité (2), et, la maintenant à cette température, on fait arriver sur le charbon de la vapeur de soufre sèche; les résidus tant de charbon que de soufre sont éloignés à mesure qu'ils se produisent.

Purification. — Le sulfure de carbone obtenu, comme on vient de le dire, n'est jamais pur; aussi ne reçoit-il aucune application dans cet état. Il renferme 10 pour 100 de soufre et du sulfure d'hydrogène; mais outre ces impuretés, il doit nécessairement en contenir d'autres formées par des combinaisons de carbone, de soufre et d'oxygène; car, sans la présence de ces corps, on ne saurait expliquer le dégagement si abondant de gaz et la perte de sulfure pendant la distillation, perte qui s'élève à 25 pour 100.

---

(1) Comparer Stein. *Polyt. centralblatt*, 1869, p. 392.

(2) Comparer Sidot. *Compte-rendu*, t. LXIX, p. 1303.

Par la distillation seule, même en la répétant vingt fois, on ne peut obtenir un produit pur. Aussi, lorsque Bonière (1) eut besoin, pour ses extraits d'épices, de sulfure de carbone d'une pureté parfaite, ou du moins qui ne laisse pas de résidu en s'évaporant, il eut recours à la rectification dans un appareil spécial, dans lequel le sulfure de carbone était assujetti à traverser successivement des solutions d'hydrate de potassium et de sels de fer et de cuivre.

Seyfferth (2) a obtenu un très-bon produit, en précipitant les vapeurs de sulfure de carbone par une pluie d'eau froide.

Deiss (3) purifie le sulfure de carbone par la distillation avec du sodium, de l'eau de chlore et une solution de chlorure de chaux. Sidot (4) conseille d'agiter le sulfure de carbone rectifié avec du mercure pur. Cloëz (5) fait agiter, avec $^1/_2$ pour 100 de sublimé, et distille avec 2 pour 100 de graisse incolore. Enfin, d'après un rapport, par S. Commaille (6), un procédé de purification de Millon consiste à distiller le sulfure avec de l'hydrate de chaux et le conserver sur des copeaux de cuivre; ce procédé cependant essayé par Wittstein (7), ne lui a pas donné de résultats satisfaisants.

On produit un sulfure de carbone très-pur en le distillant plusieurs fois avec de l'huile pure; tant que la purification n'est pas complète, l'huile prend une odeur détestable et se charge de soufre. Cette odeur a été attribuée au sulfure de carbone lui-même, et lui a fait ainsi une plus mauvaise renommée qu'il ne le mérite; car le sulfure pur se laisse complétement séparer de l'huile.

Propriétés. — Les principales propriétés du sulfure de carbone, au point de vue de ses applications, sont : son pouvoir de dissoudre les huiles, les graisses, les résines, le goudron, le soufre, le phosphore, etc.; sa faible solubilité dans l'eau (qui a été fixée par Sestini (8) à $^1/_{100}$, mais qui, auparavant, était considérée comme beaucoup plus faible), son grand poids spécifique qui est de 1.268, son bas point d'ébullition (46° centigrades), la grande densité de sa vapeur (38 par rapport à l'hydrogène), la basse température à laquelle il s'enflamme (l'auteur l'a trouvée de 170 degrés, mais dans certaines circonstances, elle est probablement moins élevée), enfin, son action sur l'organisme.

Relativement à cette dernière propriété, on a émis des opinions qui sont loin de s'accorder. Richter (9), se rapportant à ses expériences, considère le sulfure de carbone comme peu nuisible à la santé; pour d'autres, au contraire, ses atteintes dangereuses ont été reconnues de la manière la plus manifeste. La plupart de ceux qui respirent, pendant longtemps, dans une atmosphère contenant des vapeurs de sulfure de carbone, éprouvent des maux de tête, des nausées, des douleurs dans les membres, particulièrement dans les jambes, et finalement un affaiblissement des forces physiques et intellectuelles, notamment de la mémoire. Ces phénomènes deviennent plus intenses si les individus continuent à respirer dans le même milieu; et l'on a observé que les personnes qui ont eu une fois à souffrir des effets du sulfure de carbone, conservent une grande sensibilité à son influence; avant qu'elle leur soit révélée par l'odorat, elles reconnaissent la présence de minimes quantités de ce corps par une sensation particulière qu'elles éprouvent dans le corps, principalement dans les membres inférieurs.

Comme antidote, on a proposé les carbonates de soude et de fer en dissolution, mais, il est à peine nécessaire de le dire, le seul moyen de garantir la santé des ouvriers consiste à

(1) Bonière. *Wagner's Jahresbericht* 1860, p. 446.
(2) Leyfferth. *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 138.
(3) Deiss. *Wagner's Jahresbericht*, 1861, p. 162.
(4) Sidot. *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 171; *Compte-rendu*, t. LXIX, p. 305.
(5) Cloëz. *Compte-rendu*, t. LXIX, p. 162.
(6) Commaille. *Moniteur scientifique*, 1868, p. 601.
(7) *Polyt. centralblatt*, 1869, p. 758.
(8) Sessini. *Berichte der chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 288; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 254.
(9) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1866, p. 327.

employer des appareils clos hermétiquement, et à établir une bonne ventilation dans les ateliers où se prépare le sulfure de carbone.

Usages. — Les appareils d'extraction par le sulfure de carbone, pour lesquels il a été pris des brevets, peuvent se diviser en deux classes.

a. Ceux dont la construction a pour but la simplicité ;

b. Ceux dont la construction visent surtout la perfection.

Bien que le procédé soit identique dans tous les cas, quant aux opérations principales, telles que la séparation de l'huile par le sulfure de carbone et la récupération du sulfure, tant de l'huile elle-même que du résidu du corps gras brut, les appareils d'extraction, très-simples, d'ailleurs, dans leur ensemble, présentent cependant entre eux de très-grandes différences.

L'expulsion de l'huile peut se faire de bas en haut (Deiss) ou de haut en bas (Déprat) (1). Le passage du sulfure de carbone d'un vase inférieur à un vase plus élevé, s'effectue de plusieurs manières différentes. On peut l'élever directement au moyen d'une pompe, c'est ce qui a lieu chez Heyl; on peut remonter le vase inférieur au-dessus du supérieur, procédé de Deiss ; on peut encore obtenir le transvasement par voie hydraulique comme chez Lœwenberg, ou par la raréfaction de l'air, dont s'est servi l'auteur, ou bien encore on condense le sulfure dans le vase supérieur, de sorte que le liquide n'ait qu'à descendre; cette disposition appartient également à l'auteur.

Pour séparer le sulfure de l'huile, on exécute toujours la distillation d'abord avec de la vapeur indirecte, c'est-à-dire dans un double fond ou dans un serpentin, et ensuite avec de la vapeur employée directement.

Lunge (2) avait imaginé un procédé d'après lequel on fait pénétrer le sulfure de carbone en vapeur dans la substance à extraire, mais l'appareil n'ayant pu fonctionner, on n'en connaît point les résultats. Et l'on ne sait vraiment que penser de la sagesse de la loi prussienne sur les brevets d'inventions, quand on apprend que c'est le seul appareil qui ait obtenu un brevet en Prusse.

L'appareil de Lœwenberg (3) est extrêmement compliqué, l'auteur regrette de ne pouvoir entrer dans sa description détaillée, car, sans figures, elle ne saurait être comprise.

Tandis que l'appareil de Deiss ne comprend qu'un vase d'extraction, un réservoir et un vase de distillation avec réfrigérent, Lœwenberg n'emploie pas moins de huit vases d'extraction, huit divers autres vases, deux serpentins réfrigérents, un gazomètre; pour transvaser le sulfure de carbone, il a en outre besoin de deux machines pneumatiques et d'une pompe à pression. Les efforts énormes et les sommes considérables qui ont été dépensés pour cet appareil, breveté à Hanovre, n'ont abouti à aucun résultat, et il n'en pouvait être autrement par cette seule raison, que Lœwenberg faisait déboucher le tube à vapeur près du fond des vases d'extraction. Le chauffage des vases qui se faisait de dehors, n'avait presque aucun effet, parce que les débris de graines, la laine et les matières semblables sont très-mauvais conducteurs de la chaleur; la machine pneumatique ne pouvait donc également servir à rien. Le sulfure de carbone était en ébullition dans toute sa masse, quand cette pompe commençait à fonctionner, mais au bout de peu de temps, la température, dans l'intérieur du liquide, descendit rapidement au-dessous de zéro. L'auteur a fait cette expérience en grand. Lorsque la pompe à air avait marché pendant une heure environ, il trouva la laine dans la chaudière congelée en gros paquet rigide; ce qui était, en effet, parfaitement conforme à la théorie.

Pour chasser entièrement le sulfure de carbone d'un vase renfermant 250 kilogrammes de colza, Lœwenberg n'avait pas assez de douze ni même de vingt-quatre heures, mais dès les

(1) Déprat. *Moniteur scientifique*, 1865, p. 298.

(2) Breslauer. *Gewerbeblatt*, 1863, n° 24.

(3) Lœwenberg. Mittheil. *D. Gewerbevereins in Hannover*, 1862, p. 932; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 519.

deux premières heures, le résidu n'est plus bon à être employé comme fourrage pour les bestiaux.

Le grand nombre des vases ne permettait à Lœwenberg de distiller que des solutions d'huile très-concentrées et le forçait à exécuter toutes les opérations simultanément. Le gazomètre servait de réservoir à l'air chargé de sulfure de carbone qu'une pompe retirait de l'un des vases de l'appareil, et qui retournait plus tard dans le même vase ou dans un autre, suivant le besoin. Nous verrons tout à l'heure que l'on peut atteindre le même but sans gazomètre.

Vers la même époque (1862), l'auteur lui-même entreprit l'extraction des déchets de laines. Il s'attacha avant tout à trouver un procédé rationnel, et une fois celui-ci obtenu, il songea à le simplifier.

La principale difficulté de ce genre d'extraction c'est, lorsque l'huile a été séparée, de récupérer le sulfure de carbone qui mouille la laine par un procédé inoffensif. L'air chaud et sec rend la laine dure et cassante, la vapeur l'enchevètre, mais l'air à la fois chaud et humide n'exerce aucune action nuisible sur la laine, notamment si elle est teinte. L'auteur employa en conséquence un mélange de vapeur et d'air; les résultats furent très-satisfaisants. La vapeur et l'air arrivaient sur la laine par le bord supérieur de la chaudière, et le sulfure de carbone, grâce à son grand poids spécifique, pouvait se dégager par en bas pour se rendre dans un appareil de condensation; un vase de 1 mètre de hauteur environ pouvait ainsi être purgé de sulfure de carbone dans l'espace de trente minutes.

De plus, l'auteur est parvenu à perfectionner considérablement son procédé; il ne s'y échappe pas d'air entraînant du sulfure de carbone, de sorte que la dépense de celui-ci est très-faible (250 grammes par 100 kilogrammes de laine). Ce procédé de retrouver le sulfure de carbone qui a été absorbé par l'air, a aussi été introduit par l'auteur, avec avantage, dans d'autres fabriques.

A l'aide des mêmes appareils, l'auteur a extrait des chiffons gras, du colza et des noyaux de palmier; il a fait aussi des expériences sur la laine crue, le lin, les graines de ricin, les noix de coco, les os et sur plusieurs autres substances.

Dans le procédé ordinairement en usage, dans lequel on nettoie les déchets de laine et les chiffons, en les lavant avec du savon, de la soude, de l'ammoniaque ou de la terre à foulon, la quantité de corps gras qu'ils renferment est totalement perdue, et cette perte a, en outre, cette fâcheuse conséquence que les eaux de lavage s'écoulent très-chargées d'impuretés et vont souiller les étangs et les rivières, au point qu'il y a aussi un grand intérêt public à ce que le mode de nettoyage par l'extraction soit universellement adopté.

En 1863, paraissent des communications sur les appareils de Bonière (1) pour l'extraction des olives, et sur l'appareil de Lunge, dont on a parlé plus haut; un rapport sur l'extraction de l'huile de betterave par le procédé de Heyl (2) à Stargard, et le rapport de Payen sur l'appareil de Moison (3) pour l'extraction de la laine, datent également de la même année. L'appareil de Moison semble être copié sur un appareil semblable dû à Deiss.

L'extraction a lieu dans un vase unique et de bas en haut. Le sulfure de carbone suspendu dans la laine en est chassé au moyen d'un courant d'air chaud. Mais la laine ainsi traitée jaunit et devient cassante, ce qui, pourtant, n'est dû qu'en partie au sulfure de carbone, car, même en l'absence de ce dernier, la laine de mouton se corrompt complétement si elle est exposée pendant plusieurs heures au contact de l'air chaud. — Moison emploie de l'air à 70 ou 80 degrés (4).

Pour d'autres corps, comme les os, par exemple, pour lesquels cet inconvénient n'existe

---

(1) Bonière. *Génie industriel*, 1863, p. 259. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLIX, p. 69. *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 562.

(2) Heyl. *Polytechnisches Centralblatt*, 1864, p. 414.

(3) Payen. *Annales du Conservatoire des arts et métiers*, t. III, p. 55. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 290.

(4) Jacobson a dit qu'en Belgique le dégraissage des laines exotiques se fait généralement par le sulfure de carbone. C'est là une erreur. Une fabrique d'Elbeuf, qui appliquait le procédé Moison, a dû fermer après dix-huit mois d'essai. Voy. Hartmann, dans *Wagner's Jahresbericht*, 1860, p. 617.

pas, le procédé de Moison conviendrait mieux, n'était son défaut d'être dispendieux, car, en raison de sa faible chaleur spécifique, il faut employer de grandes quantités d'air. Si l'on élevait la température au-dessus de 100 degrés, le procédé deviendrait dangereux. Car, bien que l'auteur ait trouvé 170 degrés pour la température d'inflammation du sulfure de carbone, comme nous l'avons déjà dit, cependant des matières en extraction ont pris feu spontanément à 130 degrés en l'absence complète d'humidité, c'est ce qui a été constaté dans une expérience sur des noyaux de palmier, d'une espèce particulière, qui ne peuvent pas être extraits par les autres procédés, et que l'on a voulu soumettre au procédé Deiss.

En 1864, Barreswill fait un rapport favorable sur une application par Piver du procédé Millon à l'extraction des parfums des fleurs.

En 1865, Deiss intente un procès à Deprat qui, malgré son brevet, avait commencé à extraire des substances oléifères. Deiss perdit son procès devant le Tribunal d'Aix, qui le débouta de sa demande, en reconnaissant valables les considérants de la défense soutenant que l'appareil incriminé était différent de celui de Deiss; et que celui-ci n'était pas même l'inventeur de son propre appareil, dont une description détaillée avait déjà été publiée en 1850 par Payen. Barral, Dumas et Payen témoignèrent en faveur de Deiss, qu'ils déclarèrent être le père intellectuel de l'industrie du sulfure de carbone; néanmoins le jugement du tribunal d'Aix fut confirmé en deuxième instance à Toulon en 1856 et Deiss perdit ses droits d'inventeur en France (1).

En Allemagne, dans ces dix dernières années, Jean Heyl, à Berlin, a été le plus grand promoteur de l'extraction par le sulfure de carbone. En outre de sa propre fabrique à Berlin, il en a installé quatre qui appartiennent à d'autres industriels.

L'appareil de Heyl est presque aussi compliqué que celui de Lœwenberg; il a huit vases extracteurs en fonte; ils sont disposés à bascule, afin qu'on puisse les vider facilement.

Pour cette opération, on est obligé de dévisser tous les tubes, et comme ils sont toujours humectés de sulfure de carbone, les ouvriers chargés de ce travail sont nécessairement exposés à respirer ces vapeurs insalubres. La fermeture de l'appareil laisse également à désirer. Les couvercles sont maintenus par douze vis à pression, qui appuient sur un bourrelet de chanvre interposé entre les surfaces métalliques; par ce moyen, le calfatage des vases est suffisant pour la vapeur d'eau, mais nullement pour celle du sulfure de carbone et l'air.

Pour que l'air, dans la fabrique, ne se charge pas trop de sulfure de carbone, le couvercle est, à son point culminant, pourvu d'un robinet, que l'on tient ouvert et qui est relié à un tuyau débouchant à l'extérieur du bâtiment; il en résulte qu'aucune pression ne peut se produire dans l'intérieur du vase. La perte de sulfure de carbone est considérable; elle est facile à constater près de l'extrémité libre du tuyau. Le robinet à air de chaque vase n'est fermé que pendant que l'on en chasse le sulfure.

L'extraction proprement dite a lieu d'une manière rationnelle; le sulfure de carbone arrive dans le vase par en bas, et après avoir traversé la graine, s'écoule par en haut et se rend dans le vase suivant. Une solution d'huile très-concentrée sort du dernier vase d'extraction.

Cependant, aucune pression n'existant dans les vases, par suite de leur fermeture défectueuse, le mouvement du liquide est très-lent, et au moindre arrêt l'un des vases déborde; inconvénient qu'on ne prévient qu'à force de soin et d'attention.

Auparavant, en Allemagne le sulfure était employé plus spécialement à l'extraction du colza. En 1868, l'auteur l'a essayé en grand pour l'extraction des résidus des presses d'une fabrique d'huiles qui opérait sur des noyaux de palmier. Ces résidus renfermaient encore 25 pour 100 d'huile; la nouvelle fabrication promettait donc d'être lucrative.

Dès le début de l'opération, on reconnut qu'il faut attacher une très-grande importance à l'état de division des graines; elles ne doivent pas être réduites à l'état de farine, comme pour l'extraction par compression, l'état tomateux est celui qui convient le mieux; il faut que

(1) Dieulafait. *Moniteur scientifique*, 1865, p. 298 et 1866, p. 329.

tout en détruisant leur structure primitive, on conserve jusqu'à certain degré la cohésion entre les parties, afin que le sulfure de carbone et la vapeur puissent les pénétrer. La farine laisse passer le sulfure, mais elle arrête ensuite la vapeur d'eau.

Pour le colza, la navette et autres graines d'un petit volume, il suffit d'un simple passage à travers un broyeur semblable à celui qui se trouve dans chaque moulin à huile ; pour les noyaux de palmiers, l'écrasement présente plus de difficulté. Auparavant on les faisait passer successivement par quatre machines différentes : un appareil à cylindres cannelés, un moulin excentrique et deux broyeurs à cylindres ; mais tout ce travail si compliqué ne donnait pas la consistance convenable ; il y avait trop de farine et en même temps 10 pour 100 de parcelles (1) ; celles-ci n'étant pas modifiées dans leur structure, cèdent difficilement leur huile et exigent, par conséquent, une extraction très-lente.

L'auteur obtient depuis quelque temps une division des noyaux, par laquelle ils sont réduits en granulations tomateuses; il ne se sert que de deux broyeurs à cylindre qu'il a construits spécialement à cet effet; il broie 5000 kilogrammes de noyaux en dix heures.

Nous terminons ce qui est relatif à la description des appareils, en entrant dans quelques détails, au sujet des appareils extracteurs employés par l'auteur — dans la fabrique des frères Braun, à Moabit, près Berlin — et qui extraient 5,000 kilogrammes de graine de palmier en douze heures de travail.

Ces appareils sont composés de la manière suivante :

1. Un réservoir cylindrique horizontal et d'une capacité suffisante pour pouvoir contenir tout le sulfure de carbone destiné à l'opération, et dont la quantité est au plus de 10,000 kilogrammes ;

2. 3. 4. 5. Quatre vases dont la forme et le volume total sont les mêmes que pour le réservoir (1) ;

6. 7. Deux vases de distillation pourvus, chacun, d'un serpentin réfrigérant ;

8. Une pompe à air;

9. 10. 11. 12. Six vases extracteurs (cylindres verticaux).

Il n'y a pas de gazomètre.

Tous ces vases sont en tôle; leurs soudures et leurs fermetures sont hermétiques. Les vases extracteurs ont $1^{m}.1$ de hauteur, $0^{m}.7$ de diamètre ; chaque vase peut contenir 75 kilogrammes de graine, qui a quitté la presse, et qui est encore très-fortement tassée.

Le vidage des vases extracteurs ne se fait pas comme dans les autres fabriques; leur fond criblé porte une tige par laquelle il est soulevé avec tout ce qu'il supporte, au moyen d'une poulie mobile. Ce moyen est beaucoup plus rapide et plus commode; l'opération ne dure que deux minutes. Ces vases présentent en outre cette autre particularité, que leurs couvercles sont maintenus sur leurs bords par une seule vis, ce qui permet en moins d'une minute de les fermer et de les ouvrir.

Tous les vases sont reliés entre eux par des robinets et des tubes fixes. Les vases d'extraction, de distillation et les serpentins réfrigérants sont établis au niveau du plancher; trois des petits réservoirs sont placés 1 mètre plus bas, le quatrième 3 mètres plus haut. Le grand réservoir est situé plus profondément que les trois petits. Le mouvement des liquides s'obtient par la machine à air, chaque vase pouvant être mis en communication avec la partie aspirante et la partie comprimante.

Voici la marche de l'opération :

On introduit tout le sulfure de carbone nécessaire dans le grand réservoir (1) et l'on remplit de graines les vases extracteurs (9, 10, 11, 12). Cela fait, on aspire l'air du petit réservoir supérieur (2), en refoulant cet air dans le grand réservoir (1); il en résulte que, lorsqu'on ouvre le robinet, le réservoir (2) se remplit de sulfure de carbone. On fait ensuite passer, à

(1) Ces parcelles sont employées pour falsifier le poivre et autres épices, dont elles imitent la forme à s'y tromper.

l'aide de la pompe, l'air des quatre premiers vases extracteurs (9, 10, 11, 12) et du premier petit réservoir inférieur (3) dans le grand (1) et dans le supérieur (2); de ce dernier, on fait pénétrer le sulfure de carbone par en bas dans le premier vase extracteur (9), et, lorsqu'il l'a rempli, on le laisse déborder de ce vase et s'écouler dans le suivant (10), dans lequel il entre également par en bas; on procède de même pour les vases (11 et 12); puis le sulfure débordant le vase (12) se rend dans le premier petit réservoir inférieur (3). Mais, avant que ce dernier passage ait lieu, le réservoir supérieur (3) s'est vidé, et le sulfure du grand réservoir (1) s'y accumule de nouveau. On le laisse parcourir le même trajet que précédemment, et l'on recommence jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide pris près de la surface du premier vase extracteur s'évapore sans résidu. Alors on intercepte le courant de sulfure de carbone vers le vase (9) et son passage du vase (12) au réservoir (3); on tourne le robinet de telle sorte que l'écoulement du sulfure ait lieu successivement du réservoir (2) dans les vases (10, 11, 12, 13 et 3); dans ce mouvement, le liquide entre dans chaque vase d'extraction par en bas et en sort par en haut. En même temps on fait le vide dans le petit réservoir (4) et dans le second vase de distillation (7) et on les met en communication avec deux robinets du vase (9), l'un adapté près du fond, l'autre à son extrémité supérieure. Le robinet supérieur donne accès à de la vapeur d'eau, qui pousse devant elle le sulfure presque pur et le fait pénétrer dans le vase (6); il s'y accumule, puis la vapeur l'y rejoint, et, comme elle devient de plus en plus chaude, il distille et est chassé dans le réservoir (4). Dans l'espace de quarante minutes, la graine est purgée de sulfure d'une manière absolue, et, lorsqu'on ouvre le vase (9), on ne perçoit que l'odeur de la graine. Mais il faut, bien entendu, fermer d'abord les robinets.

Avant que le sulfure de carbone soit encore complétement chassé de (9), l'huile de (10) est entièrement extraite; l'on tourne le robinet de ce vase comme on l'avait fait pour (9), les deux extracteurs reçoivent simultanément de la vapeur, et leurs produits de distillation se rendent dans la même chaudière et dans le même serpentin. La même chose se répète plus tard d'une manière constante, ce qui fait qu'en douze heures on peut vider vingt à vingt-quatre vases extracteurs.

La solution d'huile concentrée qui se rassemble dans (3) est transportée, par aspiration et pression, dans le vase de distillation (6), où elle distille. Le sulfure de carbone traverse le serpentin et parvient dans (5) à l'état liquide. De (5), on le fait couler dans (1). Grâce à une disposition particulière, on n'a pas besoin de donner issue à l'air qui est chargé de sulfure de carbone; on n'a pas non plus besoin de gazomètre. L'auteur extrait depuis dix ans, sans laisser échapper d'air chargé de ces vapeurs, et depuis cinq ans sans employer de gazomètre.

Par ces modifications importantes, on est arrivé à réduire la consommation de sulfure de carbone à $^3/_4$ pour 100 de l'huile obtenue.

Pour finir, nous mentionnerons encore quelques publications ayant pour objet l'extraction des corps gras par le sulfure de carbone et leur traitement subséquent.

Nous citerons d'abord les réflexions de Dullo (1) parues en 1865, d'après lesquelles l'extraction des graines oléagineuses par le sulfure de carbone était une innovation industrielle sans avenir; cette prédiction ne s'est pas réalisée. Viennent ensuite les articles de Hædicke (2) et de Fischer (3), et enfin, un rapport tout récent de H. Schwarz (4) sur l'appareil d'extraction de Hæcht, qui fonctionne à Molenbeck-Saint-Jean, près Bruxelles, et dont un modèle se trouvait à l'exposition de Vienne. Gieseke (5) à Fiume, et Richter (6), et antérieurement encore R. Wagner (7), ont écrit sur les matières résineuses et les composés métalliques que le sulfure de carbone extrait des graines en même temps que le corps gras, et sur les moyens de séparer ces matières.

---

(1) Dullo. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVIII, p. 23; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 559.
(2) Hædicke. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 427.
(3) Fischer. *Dingl.*, t. CCV, p. 274.
(4) Schwarz. *Wiener officieller Ausstellungsbericht Felswaaren*, p. 3.
(5) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 558.
(6) Jacobsen's *Repertor.* 1866, t. I, p. 22.
(7) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p, 489.

Lors de la découverte des sources de pétrole, en Amérique, on a cherché à utiliser la grande quantité des corps très-volatils qu'il renferme; la première idée qui se présenta ce fut d'employer le pétrole comme moyen d'extraction à la place du sulfure de carbone. Un procédé de cette nature a été breveté en France pour Richardson, Irvine et Lundy (1). L'auteur a lui-même, de 1864 à 1866, extrait avec de semblables matières des laines grasses, dans sa fabrique à Melsungen; l'expérience lui a montré que leur pouvoir dissolvant pour les corps gras inaltérés est de beaucoup inférieur à celui du sulfure de carbone; de plus, certaines laines, notamment celles qui avaient séjourné dans l'humidité ou qui étaient très-vieilles, retenaient, après le traitement, de la graisse collante, qui les rendait impropres à être travaillées; par le sulfure de carbone ces laines pouvaient encore être parfaitement purifiées. L'auteur est donc revenu à l'usage du sulfure de carbone.

Vohl (2), qui poursuivant un but différent de celui de l'auteur, cherchait à obtenir dans un état de pureté aussi parfait que possible les corps gras extraits des graines, est partisan de l'emploi du pétrole très-volatil qu'il désigne sous le nom de *canadol*; il le recommande même pour l'extraction des fèves de cacao.

Hirzel (3), vers la même époque, a également fait breveter dans différents pays l'application des essences de pétrole volatiles à l'extraction des corps gras. Et encore dans le cours de l'année dernière, J. de Hall (4) et Jean (5) ont pris des brevets pour l'extraction des laines crues par l'essence de pétrole.

Néanmoins les avantages du carbure d'hydrogène sur le sulfure de carbone sont loin d'être reconnus par tous, et même Richter et Kurtz se sont prononcés d'une manière absolue contre l'emploi du pétrole. En dehors de cette essence, un grand nombre d'autres substances volatiles ont été proposées comme agents d'extraction pouvant remplacer le sulfure de carbone.

Richter a présenté, pour cet usage, l'huile empyreumatique, et s'est fait breveter, pour la Prusse, un procédé de dégraissage de la laine au moyen de ce corps. Les avantages et les défauts de ce procédé ont été l'objet d'un échange d'opinions entre Jacobsen et Rühlmann.

Un procédé d'extraction de la laine et autres matières par l'éther a été breveté par l'auteur, en Prusse, le 3 décembre 1874.

Enfin, on a cherché à appliquer le sulfure de carbone, à quelques autres usages encore; Voici quelques-uns des projets qui ont été mis en avant, mais qui n'ont pas encore donné de résultats bien considérables jusqu'à présent.

Nous avons déjà dit un mot sur la tentative de Seyfferth de faire marcher des machines à vapeur par le sulfure de carbone. Cette idée a récemment été reprise en Amérique par Ellis (6) et d'autres; et d'après ce que les journaux américains rapportent sur les expériences qui ont été exécutées dans ce sens, elles paraissent jusqu'à un certain degré avoir été couronnées de succès (7).

En raison de ses propriétés vénéneuses, le sulfure de carbone est employé, par Cloëz (8), comme mort aux rats, et par Varrentrapp (9) comme insecticide, principalement contre les mites.

Les autres applications qui ont été proposées pour le sulfure de carbone sont presque toutes fondées sur son pouvoir dissolvant.

Une étude approfondie de cette propriété a été publiée par Gore (10). H. Schwarz (11) fait

---

(1) Richardson, Irvine et Lundy. *Génie industr.*, août 1864, p. 109.
(2) Vohl. *Dingler's pal. Journal*, t. CLXXXII, p. 319.
(3) Hirzel. *Hirzel u. Gretschel's Jahrbuch d. Erfind*, 1867, t. II, p. 277.
(4) De Hall. *Deutsche Industriez*, 1773, p. 35.
(5) Jean. *Monit. de la Teint.*, 1873, t. XVII, p. 142.
(6) Ellis. *Scientif. american*, janvier 1872, p. 31.
(7) *Dingler's Journal*, t. CCVIII, p. 234.
(8) Cloëz. *Comptes-rendus*, t. LXIII, p. 85.
(9) *Gewerbeverein Branschweig*, 1865, p. 73.
(10) Gore. *Phil. chag.* [4], t. XXX, p. 414.
(11) Schwartz. *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 332.

remarquer que le sulfure de carbone dissout le cyanure de potassium, tandis que le cyanate et le carbonate y sont insolubles; que, par conséquent, on peut obtenir du cyanure pur au moyen des sels préparés selon le procédé de Liebig.

D'après Bolley (1), une solution de caoutchouc dans du sulfure de carbone peut servir comme un excellent vernis pour cartes de géograpbie, étiquettes, etc. On a de même utilisé le sulfure de carbone pour dissoudre la cire, dans la fabrication des papiers cirés (2).

On sait que les corps gras solides se dissolvent moins facilement dans le sulfure de carbone que les huiles liquides, avec lesquelles il se mêle dans toutes proportions; cette observation a donné à Deiss (3) l'idée d'ajouter à la stéarine qu'on veut exprimer une petite quantité de sulfure de carbone, afin de faciliter la séparation de l'oléine.

Le sulfure de carbone, comme dissolvant, a servi aussi dans les analyses chimiques. Il y a déjà plus de dix ans que Berjot (4) a imaginé un appareil (oléomètre) pour mesurer la richesse des graines en huile, en en extrayant le corps gras par le sulfure de carbone.

Ce dosage, qui n'est pas sans importance pour la fabrication de l'huile, se fait mieux avec un appareil de Vohl (5) fondé également sur l'extraction par le sulfure de carbone, bien que ce chimiste considère le canadol comme préférable pour cette opération.

L'auteur se sert, dans le même but, d'un verre à bouchon, dans lequel on fait digérer, pendant un temps assez long, de la graine écrasée avec une quantité de sulfure de carbone dont on a déterminé exactement le poids. On évapore une quantité aliquote de la solution formée, on pèse le résidu, et, d'après ce poids, on calcule la dose d'huile.

La solubilité de l'iode dans le sulfure de carbone permet de le séparer de l'eau, qui y est insoluble. Ce moyen a été employé par Wanklyn (6) et Tissandier (7), pour déterminer la quantité d'eau de l'iode du commerce; les deux chimistes se sont servis de ce procédé à la même époque, mais à l'insu l'un de l'autre.

On a voulu faire la même application à l'alcoométrie; elle a moins réussi. L'alcool absolu se mêle avec le sulfure de carbone en toute proportion, mais l'alcool étendu n'en dissout qu'une quantité limitée, et d'autant plus petite qu'il est plus dilué.

Lorsqu'on verse du sulfure de carbone dans de l'esprit-de-vin, le liquide devient trouble au moment où le pouvoir dissolvant de l'alcool est épuisé; donc, connaissant la capacité dissolvante d'esprits-de-vin de différents degrés, on peut doser l'alcool absolu d'un esprit donné par la quantité de sulfure de carbone qu'il dissout. Ce procédé est dû à Tuchsmidt et Fallenius (8); mais, quoique fort ingénieux, il pourra difficilement disputer la place à l'alcoomètre ordinaire.

On a essayé le sulfure de carbone pour l'extraction du soufre de ses minerais, ainsi qu'on l'a déjà dit dans un autre chapitre de ce rapport. On a également voulu utiliser pour l'industrie la solubilité du phosphore dans le sulfure de carbone, sur laquelle, comme on sait, repose la séparation du phosphore amorphe d'avec le phosphore ordinaire.

Tout le monde connaît cette belle expérience de cours où le phosphore s'enflamme par l'évaporation spontanée de sa solution dans le sulfure de carbone. On a proposé, il y a déjà plusieurs années, de remplir avec cette solution les bombes qui, lancées sur le pont d'un navire, mettraient le feu à la boiserie. Tout récemment on a trouvé que cette solution pourrait servir en guise d'allumettes; cette invention a même été brevetée par F. Louis en France, et par C.-H. Warrington en Angleterre (9).

Il est encore une autre expérience de cours dont on a tiré profit dans l'industrie. On peut

---

(1) Bolley. *Wagner's Jahresbericht*, 1860, p. 552.
(2) Deiss. *Bull. Soc. chim.*, 1873, t. XX, p. 237.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 237.
(4) *Bull. chim. appl.*, 1860, p. 453.
(5) Vohl. *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 675.
(6) Wanklyn. *Mech. Mag.*, april, 1872, p. 320.
(7) Tissandier. *Moniteur scientifique*, 1872, p. 90.
(8) *Berichte der chem. Gesellsch.*, 1871, p. 583.
(9) Warringlan. *Ber. chem. Ges.*, 1872, p. 733.

notamment, en l'absence de la lumière solaire, enflammer le gaz détonant de chlore et d'hydrogène au moyen de la flamme lumineuse de la combustion du sulfure de carbone dans le protoxyde d'azote. La puissante action chimique de cette lumière l'a fait aussi employer dans la photographie. Ce sujet a été étudié avec succès par Eug. Sell (1), qui a pris un brevet en Angleterre pour une lampe à sulfure de carbone brûlant dans le protoxyde d'azote. Des expériences analogues ont été exécutées plus tard par Delachanal et Mermet (2).

Une dernière mention à faire dans cet ordre d'idées, c'est que le sulfure de carbone se transforme facilement en tétrachlorure de carbone CCl^4, fait qu'avait déjà signalé S.-W. Hofmann (3) dans son rapport sur l'Exposition de Londres (*Reports by the Juries*, p. 95).

Ce chlorure se forme, d'après Kolbe (4), lorsqu'on fait traverser un tube de porcelaine incandescent à un mélange de chlore gazeux et de vapeur de sulfure de carbone; on l'obtient encore, d'après Hofmann, à la température ordinaire, lorsque du protochlorure de carbone et du sulfure de carbone se trouvent en présence de chlorure d'antimoine.

Le tétrachlorure de carbone est évidemment un corps destiné à rendre des services à l'industrie. Déjà on a commencé à employer comme moyen d'oxydation dans les industries tinctoriales le sesquichlorure de carbone, en lequel le tétrachlorure se transforme lorsqu'il traverse un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Fer. — Fonte, fer forgé, acier, leur préparation et leurs propriétés.

Par le docteur Adolphe Gurlt, de Bonn.

Suite. — Voir le précédent numéro, p. 206.

PROPRIÉTÉS ET CONSTITUTION DE LA FONTE

Gurlt avait déjà prouvé que la fonte très-riche en carbone se décompose, sous la seule influence d'une forte élévation de température, en graphite et en fonte moins carburée. Percy nia le fait, mais à tort, car la réalité en est confirmée par l'expérience acquise à la fonderie de canons de Spandau (5). La fonte dont on se sert dans cet établissement est préparée à Sayne, avec du charbon de bois. Le minerai se compose d'hématite brune et de fer spathique de Horhausen. La fonte est truitée et contient à peu près 3 pour 100 de carbone chimiquement combiné, αC. Refondue dans un four à réverbère et chauffée sans relâche par une flamme aussi peu oxydante que poossible, elle se transforme en une fonte grise dans laquelle il y a de 0.125 à 0.130 pour 100 de α C en dissolution, l'excédant de carbone étant du graphite βC, disséminé dans la masse. Ce produit est si cassant qu'il ne résista pas sans échancrures au tir dans un canon contrôlé; dans un autre canon, le diamètre de l'âme qui était de 4 pouces 54 s'était élargi de 0 pouce 025 après quatre-vingt coups. Karsten et Gurlt ont prouvé et Fremy (6) a confirmé que le carbone dissous peut se séparer à l'état de βC, par une substitution de silicium, de soufre, de phosphore et d'arsenic à la place de βC.

A propos des recherches de Cailletet, nous avons parlé plus haut des gaz qui s'échappent de la fonte et de l'acier liquéfiés pendant le refroidissement, les soulèvent et les font rocher. Deville pense que ces gaz se composent essentiellement d'oxyde de carbone; Caron (7) croit avoir prouvé que ces métaux fondus dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone ne dégagent pas de gaz et par conséquent n'en ont pas absorbé; il croit que l'oxyde de

(1) Sell. *Engl. Pat.*, n° 3288, 10 oct. 1873.
(2) Delachanalet Mermet. *Comptes-rendus*, t. LXXIX, 9 nov. 1874, p. 1028.
(3) Kolbe. *Ann. Chem. Pharm.*, t. XLV, p. 41, t. LIV, p. 145.
(4) Hofmann. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLV, p. 264.
(5) Kalle. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1864, p. 173.
(6) Frémy. *Répertoire de Chimie appliquée*, t. II, p. 311; *Comptes-rendus*, t. LI, p. 567; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVIII, p. 209.
(7) Caron. *Comptes-rendus*, t. LXX, p. 1263; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 56.

carbone, cause du bouillonnement, est bien plutôt produit par une réaction entre le carbone et les oxydes de fer. John Parry (1), contestant une assertion de Graham, a trouvé au contraire que la fonte grise peut dissoudre l'hydrogène et l'oxyde de carbone, qu'elle peut même absorber vingt fois son volume d'hydrogène, quand on la refond à l'abri de l'air, et que, lorsque ensuite on la chauffe dans le vide, cet hydrogène se dégage de nouveau, comme pendant le refroidissement. Certaines vapeurs métalliques, comme celle de zinc, de cadmium et de bismuth, se comportent, dans ce cas, comme l'oxyde de carbone. Ainsi se trouvent confirmées les recherches de Cailletet.

La fonte, dans son état de pureté absolue, ne se compose que de fer et de carbone dont une partie, αC, est engagée dans une combinaison chimique avec le fer, et dont l'autre partie, βC, est du graphite empâté dans la masse. Cependant la charge du haut-fourneau où se prépare la fonte contenant toujours de l'acide silicique, de l'alumine et de la chaux, et généralement aussi d'autres corps, on ne peut éviter qu'une partie de ces corps ou de leurs éléments ne s'introduise dans la fonte. Le manganèse et le cuivre remplacent le fer, tandis que le carbone est remplacé par beaucoup d'autres corps électro-négatifs ; de αC qu'il était, il devient βC et apparaît sous forme graphitoïde. Au nombre des éléments qui se substituent à αC se trouvent le silicium, l'arsenic, le phosphore, le soufre, le chrome, le tungstène, le vanadium, le titane, l'étain et peut-être aussi l'azote. Dans les lignes suivantes, nous indiquerons rapidement comment ils agissent sur la nature de la fonte.

Manganèse. — Nous avons déjà dit plus haut que la fonte manganésifère de Jauerburg peut contenir au-delà de 35 pour 100 de manganèse en présence de 5.27 pour 100 de αC et que le fer perd complètement son magnétisme, même avant que la teneur en manganèse ait atteint 20 pour 100. La structure n'est plus cristalline, ni rayonnée, elle est absolument compacte et la cassure ressemble tout à fait à celle d'un lingot de nickel. Ci-dessous la composition, d'après Darmstadt (2), d'un ferro-manganèse n'ayant pas été préparé dans le haut-fourneau, et la composition, d'après Richter, d'un fer spéculaire de Theresienthal, en Bohême.

	Fe	Mn	αC	Si	Ph	Ca
a......	73.474	21.064	4.805	0.059	0.109	0.175
b......	......	22.183	2.311	0.732	.....	.....

Quant aux ferro-manganèses préparés dans des creusets, d'après les procédés de Bessemer, de Henderson et de Prieger, l'alliage de Henderson contient, d'après F. Kohn (3), 30 pour 100 de manganèse, et l'alliage de Prieger en contient 60 pour 100; ces alliages contiennent toujours du carbone αC

Silicium. — Caron (4) a préparé directement une combinaison de fer et de silicium, en fondant ces deux éléments. Ce fer silicié contenait 90.66 de fer, 9.34 de silicium et une trace de carbone. Cet alliage était très-dur, sa couleur était d'un blanc d'argent. M. Hahn (5) a préparé aussi du fer silicié; il opérait de trois manières différentes : fondre ensemble de l'acier fondu, du silicofluorure de sodium (hydrofluosilicate de soude), du zinc et du chlorure de sodium; fondre ensemble du chlorure double de fer et de sodium, du silicium, du sodium et du spath fluor; enfin du chlorure double de fer et de sodium, du silico-fluorure de sodium et du sodium. On a obtenu, dans tous les cas, des culots métalliques qui, dissous dans les acides faibles, laissaient dans le résidu des combinaisons formées de 79.24 pour 100 de fer et 20.16 pour 100 de silicium, correspondant par conséquent à la formule Fe^2Si et d'autres combinaisons formées de 68.35 pour 100 de fer et de 30.50 pour 100 de silicium.

On savait depuis longtemps que la fonte renfermait souvent du silicium dissous, mais on

(1) Parry. *Engineering*, Mai 1874, p. 341.
(2) Darmstadt. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1869, p. 116.
(3) Kohn. *Engineering*, septembre 1870, p. 194 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 27.
(4) *Comptes-rendus*, LXVI, p. 873.
(5) Hahn. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 57 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 33.

ignorait qu'il y était aussi à l'état graphitoïde, jusqu'à ce que Richter (1), en dissolvant de la fonte grise de Gradatz, dans la Carniole, eût trouvé pour résidu de petites feuilles ou écailles de silicium. Max Buchner a confirmé cette observation, en dissolvant de la fonte de Styrie.

G. Hochstetter, dans le dessein d'étudier l'influence du silicium sur la fonte, a préparé des fontes contenant de 8 à 13.78 pour 100 de silicium. Ce chimiste a trouvé 7.46 pour 100 de silicium dans de la fonte grise de Dowlais; il en a trouvé 82 pour 100 dans de la fonte grise de l'arsenal de Woolwich. A « Vorwærtshütte », près de Waldenburg, en Silésie, une charge très-riche en acide silicique donna une fonte contenant plus de 7 pour 100 de silicium.

Dans la fonte noire, Fresenius (2) a trouvé 3.265 de silicium, à côté de 0.086 de αC et de 2.171 de βC. A. Streng, dans une fonte grise, de Lerbach (3), préparée au bois, a trouvé 5.5 pour 100 de silicium. La scorie grise et vitreuse, produite en même temps que cette fonte, contenait :

Acide silicique	48.95
Alumine	10.51
Chaux	25.03
Magnésie	8.62
Sesquioxyde de fer	1.62
Soufre	0.57

S. Jordan (4) a étudié les conditions dans lesquelles peut se produire une fonte riche en silicium; il a trouvé que la charge doit être riche en acide silicique et en alumine, et que le haut-fourneau doit fonctionner longtemps à une haute température. On parvient ainsi à introduire jusqu'à 8 pour 100 de silicium dans la fonte. La couleur est d'autant plus claire, le grain de cassure est d'autant plus rude et plus proéminent que la quantité de silicium absorbée a été plus considérable.

Fort des observations de Richter et de Buchner, Phipson (5) a cru pouvoir admettre que le silicium, comme le carbone, affecte, dans la fonte, deux modifications différentes α et β. Il a trouvé que, lorsqu'on traite par l'eau régale de la fonte riche en silicium, l'α-silicium se dissout, tandis que le β-silicium reste inattaqué; d'après Phipson, la fonte qui contient la plus grande quantité possible de β-silicium est la seule apte à la fabrication de l'acier Bessemer. Il a analysé trois espèces de fonte dont nous donnons ci-dessous la composition :

	αC	βB	αSi	βSi
a	0.30	3.06	0.98	3.22
b	0.40	2.50	1.81	2.15
c	0.32	2.80	2.60	1.63

et il a observé que *a* avait fourni un acier Bessemer *b* assez bon, un acier très-mauvais et très-dur et *c* un acier dont on n'avait pu rien faire.

Buchner (6) a essayé de séparer, d'après les indications de Phipson, les deux variétés de silicium que pouvait contenir la fonte de Styrie : *a* fonte grise, *b* fonte grise et *c* fonte spéculaire lui ont donné :

	αSi	βSi	TOTAL
a	0.08	1.40	1.48
b	0.07	0.58	0.65
c	0.12	0.22	0.32

Par contre, G.-J. Snellers (7) est arrivé à ces résultats: il n'y a pas de β-silicium dans la fonte;

(1) Richter. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1862, p. 320.
(2) Fresenius. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1865, p. 69.
(3) A. Streng. *Berg-ung-Hüttenmænischen Zeitung*, 1864, p. 89.
(4) Jordan. *Comptes-rendus*, t. LXXVI, p. 1086; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1873, p. 345.
(5) Phipson. *Comptes-rendus*, t. LX, p. 1030; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 338.
(6) Buchner. *Steyermærkisches Industrie-und-Gewerbeblatt*, 1865, n° 27; *Berg-und Hüttenmænnische Zeitung*, p. 322.
(7) Snellers. *Engineering*, septembre 1870, p. 194; *Berg-und Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 830.

la fonte ne contient que de l'α-silicium, et c'est à ce dernier qu'est due la précipitation du graphite βC qui, du reste, n'est que du carbone pur. De même H. E. Morton (1) a cherché le β-silicium dans la fonte grise de Bessemer et dans la fonte blanche; impossible d'en trouver.

De ce qui précède il résulte que la question du silicium dans la fonte n'est pas encore suffisamment résolue, bien que l'existence de deux modifications, au moins dans certaines espèces de fontes, soit vraisemblable.

Arsenic. — Il est rare que cette substance se rencontre dans la fonte; cependant Berthier en a trouvé jusqu'à 9.8 pour 100 dans la fonte d'Alger, et Mitteregger (2) en a trouvé récemment dans la fonte de Carinthie. Dans de la fonte gris clair *a*, dans de la fonte blanche *b*, contenant du graphite isolé, et dans de la fonte blanche *c*, à structure rayonnée, il a trouvé :

	As	αC	βC	Si	Ph	Mn
a........	1.012	0.955	1.300	0.648	0.440	0.722
b........	1.290	1.555	0.800	0.015	0.015	0.759
c........	1.698	1.925	0.550	1.698	0.041	2.020

et il a cru découvrir que l'αC et l'arsenic augmentaient proportionnellement, tandis que le silicium diminuait dans le même rapport.

Titane. — E. Riley (3) a analysé diverses espèces de fontes qui avaient été préparées avec un minerai contenant 3.51 pour 100 d'acide titanique; il a trouvé dans les fontes grises *a* et *b* et dans une fonte blanche *c* :

	Ti	α + βC	Si	Ph	S
a............	1.150	3.31	1.86	0.076	0.071
b............	0.710	3.18	3.28	0.062	0.058
c............	0.470	3.11	3.55	0.093	0.112

Il croit que le titane se trouve à l'état métallique et représente le manganèse.

Le docteur D. Forbes, se servant de minerais beaucoup plus riches en titane, n'a pu introduire dans la fonte que 0.03 de ce métal.

Vanadium. — Riley (4) a trouvé du vanadium dans le résidu de la dissolution d'une fonte de Westbury, en Wiltshire, qui avait été préparée avec des minerais oolithiques.

On trouve toujours une petite quantité de ce métal dans la fonte préparée avec les minerais de Taberg, en Suède.

Tungstène. — Le Guen (5), à l'arsenal de Brest, est parvenu à introduire ce métal dans la fonte. Il la soumettait à une nouvelle fusion dans un fourneau à réverbère, avec le produit de réduction du minerai de tungstène. Par ce procédé il a produit un alliage contenant 8.84 pour 100 de tungstène, et, paraît-il, plus tenace que la fonte.

Chrôme. — Beaucoup d'oxydes de fer magnétiques et d'hématites brunes contenant un peu de chrôme, il n'est pas étonnant que ce métal soit réduit en même temps que le fer et entraîné dans la fonte. Ce corps a été dosé dans les fontes suivantes :

a. Fonte de St-Stefan, préparée avec un aluminate de fer contenant du chrome;

b. Fonte grise de Choindez en Suisse (analyse de Fellenberg) (6);

(1) Morton. *Engineering*, mai 1874, p. 363.

(2) Mitteregger. *Kærnthnerische Zeitschrift für Berg-ung Hüttenwesen*, 1873, p. 10.

(3) Riley. *Mining and smelting magazine*, t.IV, nº 22, p. 193; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1864, p. 11.

(4) Riley. *Journal of the Chemical Society*, 1864, 21 janvier; *Berg und Hüttenmænnische Zeitung*, 1864, p. 236.

(5) Le Guen. *Comptes-rendus*, t. LXVIII, p. 967; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIII, p. 220.

(6) Fellenberger. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 194.

c. Fonte au charbon de bois préparée avec de l'oxyde magnétique de Medellin en Antioquia (Amérique du Sud), blanche, à petites lamelles, très-dure, densité 7.45 (analyse de Boussingault) (1).

d. Fonte préparée avec de l'hématite brune contenant 7.15 de Cr^2O^3 (analyse de Winkler) (2).

Ci-dessous les résultats des analyses de ces fontes :

<table>
<tr><th></th><th>Cr</th><th>αC</th><th>βC</th><th>Si</th><th>Va</th></tr>
<tr><td>a..............</td><td>De 2.21 à 3.46</td><td>.....</td><td>.....</td><td>.....</td><td>.....</td></tr>
<tr><td>b..............</td><td>0.165</td><td>0.855</td><td>3.105</td><td>1.071</td><td>0.091</td></tr>
<tr><td>c..............</td><td>1.95</td><td>4.40</td><td>0.000</td><td>0.75</td><td>Trace</td></tr>
<tr><td>d..............</td><td>2.37</td><td>.....</td><td colspan="2">4.9</td><td>.....</td></tr>
</table>

Le fer malléable préparé avec *d* contenait 2.25 pour 100 de chrôme, et le fer préparé avec *b* en contenait 0.018 pour 100. Cette observation semblerait prouver que le chrôme, comme le cuivre, résiste très-bien à l'oxydation.

Étain. — L'étain est parfois engagé dans certaines combinaisons de fer; trouver, dans les scories des fonderies d'étain, des combinaisons de ce genre n'est point rare. Plattner en a observé qui provenaient d'Altenberg. C'étaient des octaèdres réguliers entremêlés; densité 7.6; composition correspondant à la formule $Sn^9 + Fe^4C$ (3).

B. Eyferth (4) a préparé un alliage d'étain et de fer, facilement fusible, en introduisant dans de la fonte grise en fusion 25 pour 100 d'étain. Tout le carbone dissous se sépara à l'état de graphite et le silicium se transforma en flocons d'alumine blanche. L'étain composé est donc une véritable combinaison chimique du carbone et du silicium avec le fer et non pas un mélange mécanique. (Voir plus loin.)

Phosphore. — Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique la fonte phosphorée, une partie du phosphore se dégage à l'état d'hydrogène phosphoré et il reste une combinaison de phosphure de fer. Cette différence de propriété a conduit Struve (5) à penser qu'il y avait dans la fonte deux modifications de phosphore, analogues aux deux modifications du carbone et du silicium.

E. Sidot (6) a préparé un phosphure de fer artificiel qui avait l'aspect de la fonte et qui contenait des prismes quadratiques de 1 centimètre de longueur. Ces prismes étaient magnétiques, leur couleur était d'un gris d'acier; généralement ils étaient irisés; ils possédaient une grande dureté. Ils avaient la composition indiquée par la formule Fe^4Ph, car on avait trouvé :

87.3 de Fe et 12.4 de Ph

on avait calculé :

87.9 de Fe et 12.1 de Ph

Azote. — F.-C. Calvert (7) a traité par l'acide acétique une fonte grise contenant, d'après lui :

Carbone..	2.9 pour 100
Azote..	0.79 —

(1) Boussingault. *Comptes-rendus*, t. LXVI, p. 873.

(2) Winkler. *Jahresbericht der geologischen Reichsanstalt zu Wien*, 1864, n° 1, p. 142.

(3) Gurlt. *Pyrogenete Künstliche Mineralien*, Freiberg, 1857, p. 39.

(4) Eyferth. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1861, p. 142; *Polytechnisches Centralblatt*, 1861, p. 736.

(5) Struve. *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, 1860; *Journal fur praktische Chemie*, LXXIX, p. 321.

(6) Sidot. *Comptes-rendus*, t. LXXIV, p. 1425; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 29.

(7) Calvert. *Comptes-rendus*, t. LII, p. 1315; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXI, p. 436.

il a obtenu dans le résidu une substance qu'il a considérée comme Fe^6C^4. L'analyse a donné :

N	2.590
C	11.020
Si	6.070
S	0.096
Ph	0.059
Fe	79.960

D'après les recherches de Rammelsberg (voir plus haut), l'azote provient de l'air et ne se trouve pas primitivement dans la fonte.

Carbone. — Aux analyses que nous avons déjà données, pour expliquer la marche des hauts-fourneaux, nous allons ajouter quelques analyses de diverses espèces de fontes. On y trouvera quelques renseignements sur la constitution de la fonte. Commençons par les fontes blanches, et, dans cette catégorie, examinons en premier lieu les fontes miroitantes. Nous distinguons par des lettres différentes les échantillons examinés :

a. Fonte de la fonderie de Sayne, préparée avec du fer spathique de Horhausen (1);

b. Fonte de Boros-Sebes préparée avec du fer spathique de la Hongrie supérieure;

c. Fonte de Sava en Carniole, analysée par von Lill et Sturm (2):

d. Fonte préparée avec de la franklinite de Newark en New-Jersey (Amérique du Nord);

e. Fonte de Müsen, préparée avec du fer spathique du Stahlberg, analysée par Fresenius (3);

f. Fonte de Hammerhütte (fonderie du marteau);

g. Fonte de Hochdahl (Prusse Rhénane).

Ces deux dernières sont des fontes au coke. Elles ont été analysées par David Forbes (4). Les analyses de toutes ces fontes sont rassemblées dans le tableau suivant :

	αC	βC	Si	Ph	S	Cu	Mn	Fe
a.	4.24	.....	0.043	.....	0.01	.....	0.14	Non déterminé
b.	4.20	.....	.....	.....	Trace	Trace	3.34	Id.
c.	4.13	.....	0.42	0.127	0.02	Trace	4.273	91.08
d.	6.90	.....	0.100	.....	0.137	.....	11.500	81.363
e.	4.323	.....	0.997	0.059	0.014	0.066	10.707	82.860
f.	4.129	.....	0.458	.....	0.015	0.291	8.706	85.929
g.	5.04	.....	0.41	.....	0.08	0.16	7.57	86.74

M. Buchner (5) a publié trente-six dosages du carbone et du silicium dans la fonte blanche et la fonte blanche à structure rayonnée que l'on prépare à Vordernberg, avec du fer spathique et du charbon de bois, sous l'influence d'un vent violent. L'α-carbone a varié entre 3.78 et 4.40 et le silicium de 0.01 à 0.21 pour 100.

D'après A. Streng, deux échantillons *a* et *b* de fonte blanche au charbon de bois de Rothehütte (fonderie rouge), dans le Harz, contenaient :

	αC	βC	Si	Ph	S	Mn
a.	4.382	0.534	0.526	0.069	0.064	0.374
b.	1.750	0.770	0.939	0.429	0.261	0.166

(1) *Preussische. Zeitschrift für Berg-Hütten-und Salinenwesen*, 1864, t. XII, p. 162.

(2) Lill et Sturm. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1867, p. 371.

(3) Fresenius. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1863, p. 40.

(4) Forbes. *Journal of the iron and steel instit.*, février 1872, p. 172.

(5) Buchner. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 84; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 374; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 56.

W. Kœhler (1) a publié des analyses de fontes gris clair *a*, *b*, *c*, préparées au charbon de bois, avec de l'hématite rouge et de l'hématite brune; A. Streng (2) a publié aussi des analyses de fontes semblables *d* et *e* de « Alexishütte », près de Lingen.

	αC	βC	Si	Ph	S	Mn
a.........	1.08	2.33	1.97	0.34	0.002	1.021
b.........	2.10	1.86	0.99	0.29	0.006	.....
c.........	1.81	1.86	2.56	.....	0.013	.....
d.........	0.838	3.575	0.301	0.602	0.002	0.374
e.........	0.324	3.307	0.892	0.725	0.316	1.563

Nous terminons cet examen par des analyses de fonte gris-noir.

Fonte de Blansko, en Moravie, préparées au coke, analysées par v. Gohren (3) :

a. Grain grossier ;

b. Grain fin ;

c. Grain grossier un peu mousseux ;

d. Fonte préparee avec les meilleurs minerais sous l'influence d'un vent chauffé entre 187 et 200° centigrades ;

e. Fonte préparée avec une charge très-siliceuse ;

f. et *g.* Fontes grises de la Silésie supérieure, préparées avec des houilles non lavées, analysées par A. Erbreich (4).

Enfin *h* et *i*. Fontes Bessemer, de Neuberg, analysées par v. Lill et Sturm :

	αC	βC	Si	Ph	S	Mn	Cu
a	0.640	2.860	0.867	0.327	Trace	.....	.....
b	1.230	2.640	2.096	0.510	Trace	.....	.....
c	0.520	3.080	2.193	0.790	0.034	.....	.....
d	0.741	2.568	2.217	0.144	Trace	.....	.....
e........	0.420	2.453	1.491	0.473	Trace	.....	.....
f........	0.420	2.280	4.017	.....	0.071	.....	.....
g........	0.510	2.450	4.568	0.442	Trace	1.900	.....
h........	0.67	3.45	0.02	0.04	0.02	3.26	0.06
i........	0.74	3.44	1.25	0.04	Trace	2.82	0.06

Il suffit de jeter un coup d'œil sur les analyses précédentes pour voir que la teneur varie, que la proportion d'α-carbone atteint son maximum dans la fonte spéculaire riche en manganèse; que dans la fonte blanche et dans la fonte à structure rayonnée l'α-carbone diminue et le β-carbone commence à se montrer; que ce β-carbone prédomine dans la fonte grise.

La somme de l'α-carbone et du β-carbone oscille entre 3 et 4 pour 100 dans la fonte spéculaire, sauf la fonte préparée avec la franklinite. Cette dernière contient une quantité de carbone considérable.

Dans la fonte blanche, la proportion de carbone varie entre 4 et 3 pour 100. Font exception : la fonte blanche *a* de Rothehütte dont la teneur en carbone dépasse de 5.916 la proportion précédente ; la fonte *b* de Rothehütte et les fontes *e* et *f* d'Ilsede et de Luxembourg, qui contiennent très-peu de carbone, et qui ont été préparées avec un excès de minerai. Voir ce que nous avons dit plus haut sur la conduite du haut-fourneau.

Dans la fonte grise, la somme de l'α-carbone et du β-carbone varie également entre 3 et 4 pour 100.

(1) Kæhler. *Berg-und-Huttenmœnnische Zeitung*, 1865, p. 208.
(2) A. Streng. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1861, p. 348.
(3) Gohren. *Chemisches Centralblatt*, 1863, p. 638.
(4) *Zeitschrift für Berg, Hütten-und-Lalinenwesen*, t. XI, p. 301.

Si le fer et le carbone se trouvaient dans la fonte à l'état de mélange et non de combinaison chimique, on rencontrerait souvent des espèces de fonte contenant des proportions de carbone bien plus considérables, de 8 à 12 pour 100, par exemple; mais comme la proportion de carbone ne dépasse pas une limite supérieure, il faut nécessairement que l'absorption du fer par le carbone ne puisse dépasser une limite à laquelle le fer est saturé de carbone. Le β-carbone ou graphite ne se produit jamais directement au moyen du carbone du combustible; il n'apparait que par la décomposition du carbure de fer; le fer lui sert en quelque sorte de véhicule. De ces considérations il résulte que la fonte doit contenir une ou plusieurs combinaisons de fer. Il ne serait pas difficile de les déterminer exactement, s'il était possible de préparer de la fonte *pure*, de la fonte ne contenant que du fer et du carbone. Mais les autres corps cités plus haut ne permettent pas d'apprécier exactement le rôle que joue le carbone dans ces combinaisons. Les substances électro-positives remplacent-elles le fer? Les substances négatives le carbone ? Et dans quelles proportions ? A ces questions, il est impossible de répondre d'une manière précise. Ce que nous avons dit plus haut permet bien d'établir l'existence des combinaisons Fe^2Si, Fe^4Si, Fe^2Ph, Fe^4Ph; on connait aussi Fe^2S, Fe^4S et Fe^8S. Mais quelles sont de toutes ces combinaisons celles qui dans chaque cas spécial se trouvent à côté du fer et du carbone? Il n'est permis que de formuler des hypothèses. Il est évident que la proportion entre le fer et le carbone est notablement modifiée par la présence de ces divers produits.

Le mode de formation de la fonte dans le haut-fourneau n'est pas non plus sans influence sur cette proportion. Le soufre, le phosphore, l'arsenic, etc., se réunissent avec une partie du fer réduit, tandis que la plus grande partie de ce même fer absorbe du carbone, jusqu'à saturation. Avant que cette saturation ne se produise, le métal passe par les degrés de combinaison inférieurs, et lorsque en cet état il passe devant les tuyères et qu'il subit la fusion, il se produit une fonte imparfaite, pauvre en carbone, blanche ou grise. Le premier de ces cas se présente, lorsqu'il y a eu trop de minerai, comme à Ilsede et à Luxembourg ; le second, lorsque la marche du fourneau n'a pas été régulière lorsque, la température ayant été élevée, la préparation a été insuffisante, lorsqu'il y a eu des perturbations dans le fonctionnement du fourneau, des détériorations dans le gueulard, etc. ; circonstances qui se sont produites dans la préparation des fontes grises *f* et *g* de Kœnigshütte et du fer cristallin de la fonderie de Freisenbruch.

Le fer reste-t-il, au contraire, un temps suffisant dans le fourneau, avant de fondre, il se rapproche de plus en plus de son point de saturation. Mais il peut encore perdre une partie de son α-carbone, en déposant du β-carbone et en absorbant d'autres corps tels que du silicium, du phosphore, du soufre. La fonte spéculaire, saturée d'α-carbone, se trouve dans le premier cas; la fonte Bessemer, gris foncé, riche en silicium, dans le second.

Pour permettre au lecteur d'embrasser d'un coup d'œil les teneurs en carbone, révélées par les analyses, nous donnons ci-dessous les totaux α-carbone + β-carbone dans des fontes normalement constituées :

Fonte.

a	4.24
b	4.20
c	4.13
e	4.323
f	4.129
g	5.04

Fonte blanche.

(Voir conduite du haut-fourneau).

a	3.95
b	3.016
c	4.230
d	3.610

Fonte gris clair.

a	3.41
b	3.86
c	3.67
d	4.413
e	3.631

Fonte Bessemer gris sombre.

(Pour les trois premiers échantillons, voir conduite du haut-fourneau).

a	3.303
b	3.536
c	3.856
a	3.52
b	3.87
c	3.60
d	3.309
e	3.209
h	4.12
i	4.18

Pour élucider la constitution de la fonte, on a analysé des cristaux de ce produit. Karsten a reconnu que la fonte miroitante était une combinaison chimique ayant pour formule Fe^4C et Gurlt a trouvé dans la fonte grise de Gleiwitz des octaèdres du premier système composés suivant la formule Fe^8C. L'opinion de Gurlt sur la composition de la fonte peut se résumer ainsi : Si l'on néglige la partie du fer qui est combinée avec le silicium, le phosphore, le soufre, l'arsenic, etc., dans toutes les fontes normales l'α-carbone est combiné chimiquement avec tout le reste du fer, formant, dans le fer spéculaire, la combinaison Fe^4C, dans la fonte grise la combinaison Fe^8C; toutes les modifications intermédiaires, fonte blanche et fonte truitée, sont constituées par un mélange variable des deux combinaisons.

Selon P. Tunner (1), il n'existe au contraire qu'une seule combinaison authentique de fer et de carbone, savoir : la fonte miroitante Fe^4C; toutes les autres espèces de fonte sont des dissolutions de fer pur dans Fe^4C, et la fonte grise ne s'en distingue que par le β-carbone disséminé dans sa masse. Tunner admet également que les éléments électro-positifs représentent le fer dans ses combinaisons, et que les éléments électro-positifs représentent le carbone. La formule générale de la fonte est d'après ce chimiste :

$$(Fe^4 Mn^4 Al^4 Ca^4 Mg^4)(C Si Ph^2 S As^2) + m\beta C + n\beta Si + x Fe.$$

xFe représente le fer doux dissous, βC et βSi représentent la modification graphitoïde du carbone et celle du silicium.

C. Rammelsberg (2) pense comme Tunner que la fonte présente les caractères d'une combinaison chimique, mais il admet que la teneur en α-carbone est variable. Bien entendu que cette teneur doit être différente, selon qu'il y a plus ou moins de manganèse, de cuivre, de soufre, de phosphore et de silicium dans la fonte. Quant aux octaèdres du système quadratiques trouvés par Gurlt dans une fonte grise, Rammelsberg ne les considère pas comme une combinaison chimique, mais comme un mélange mécanique de corps cristallisant dans le premier système, tels que le fer (et le manganèse?), le carbone, le silicium, le phosphore (le soufre?); il pense que la forme cristalline n'est due qu'à une substitution de corps isomorphes.

La constitution chimique de la fonte a été l'objet d'hypothèses plus ou moins fantastiques

(1) Tunner. *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1867, n° 7; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIII, p. 471.

(2) Rammelsberg. *Berl. Akad. Ber.*, avril et mai 1863; *Journal für praktiche Chemie*, t. LXXXIX, p. 393; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 193; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 40.

de la part de plusieurs chimistes, tels que : Dürre, Mayrhofer, Lohage, etc.; il n'y a pas lieu d'attacher d'importance à ces opinions, il n'en est pas une seule qui repose sur une nouvelle observation.

Relativement à la composition de la fonte grise cristallisée, une observation est encore nécessaire. Plusieurs années après l'analyse de la fonte de Gleiwitz faite par Gurlt, R. Richter (1), sur l'invitation de Tunner, analysa des cristaux semblables (*a*) de Lœlling, en Styrie, et Rammelsberg (2) en analysa deux, l un (*b*), venant du Harz, probablement de Rotehütte, et l'autre (*c*), de Lauchhammer. Voici la composition de ces cristaux :

	αC	βC	Si	Ph	S	As
a..........	0.967	2.122	0.972	0.021	0.008	0.005
b..........	0.201	2.604	1.896	0.065	0.069	.....
c..........	0.373	2.519	1.148	0.406	0.043	.....

Ces analyses indiquent une très-petite proportion de α-carbone et une proportion relativement considérable de silicium. Le rapport atomique entre les éléments électro-négatifs (αC, Si, Ph, S, As) et le fer est pour *a* $\frac{1}{12.5}$ et pour *b* $\frac{1}{19}$ et pour *c* $\frac{1}{21}$. On a déterminé l'α-carbone en prenant la différence entre le β-carbone et la totalité du carbone. Or, le β-carbone n'est jamais pur dans le résidu que laisse la fonte traitée par les acides. Aussi la méthode est-elle affectée de causes d'erreur qui font trouver beaucoup moins de carbone qu'il n'y en a dans la fonte. Le dosage direct, comme celui qui consiste dans l'emploi du $HgCl^2$, d'après la méthode de Boussingault, peut seul faire connaître toute la quantité d'α-carbone contenue dans la fonte.

Plus tard encore Rammelsberg (3) a analysé deux échantillons de fonte cristallisée. L'échantillon *a* se trouvait dans les débris d'un cylindre de laminoir de la fonderie Henrichshütte; il présentait une agrégation bien nette de cristaux irisés, appartenant au premier système et dont la densité était 7.285; l'échantillon *b* (fonte blanche) s'était formé pendant une perturbation de la marche du haut-fourneau et s'était refroidi lentement sous le laitier, à la fonderie de Freisenbruch; il contenait peu de β-carbone ou de graphite; sa densité était 7.617 Les cristaux, appartenant au premier système, étaient des octaèdres enchevêtrés les uns dans les autres. Leur forte densité s'explique par l'absence presque complète de graphite. Voici leur composition :

	αC	βC	Si	Ph	S
a..............	1.963	1.121	1.537	0.041	0.113
b..............	2.820	Trace	0.334	0.986	0.000

Le rapport entre les éléments électro-négatifs et le fer était, d'après Rammelsberg, dans *a* $\frac{1}{7.6}$ et dans *b* $\frac{1}{7}$. Cependant si l'on admet que le reste n'était que du fer et que le silicium, le phosphore et le soufre formaient avec le fer des combinaisons conformes à la formule Fe^8M, on peut avec une grande vraisemblance supposer que, dans *a*, le reste du fer et celui de l'α-carbone formaient la combinaison $Fe^8\alpha C$. Si l'on fait les mêmes suppositions pour *b*, on trouve les mêmes combinaisons, plus $Fe^4\alpha C$. Ces deux échantillons auraient donc la composition ci-dessous :

	Fe^8Si	Fe^8Ph	Fe^8S	$Fe^8\alpha C$	$Fe^4\alpha C$	βC	Total
a.....	17.045	0.593	0.278	75.202	.....	1.121	94.231
b.....	3.704	14.276	.....	58.130	25.500	Trace	10.610

Ces analyses ainsi interprétées confirmeraient l'analyse du cristal Fe^8C de Gleiwitz. L'échan-

(1) Richter. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1861, p. 486.

(2) Rammelsberg. *Berl. Akad. Ber.*, avril et mai 1863.

(3) Rammelsberg. *Berichte der Chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 430; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1872, p. 252; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 28.

tillon *a* présenterait la même composition, s'il ne contenait un excédant 6.6 pour 100 de fer, correspondant à 0.17 de α-carbone, ce qui est certainement peu de chose.

De ce qui précède il résulte que la question de la constitution chimique de la fonte n'a pas encore reçu de réponse satisfaisante, et il n'y a pas lieu de croire que l'on parvienne à connaître la vérité sur ce point, en se bornant, comme on l'a fait précédemment, à faire des analyses de fonte; car il est excessivement rare que l'on ait à sa disposition un produit suffisamment pur. Pour obtenir des combinaisons très-pures de fer et de carbone il n'y a qu'une méthode : la synthèse, et, grâce aux ressources que présente aujourd'hui la métallurgie, il n'est pas douteux qu'un procédé rationnel, fût-il même un peu coûteux, ne conduise un jour au but. Ce serait une tâche aussi importante pour la pratique que pour la science, et les fonds accordés dans ce but par l'État ou par des associations seraient certainement bien placés.

COULÉE DE LA FONTE

D'après ce que K. Karmarsch (1) a publié à ce sujet, un bon sable pour moulage doit avoir un grain fin et régulier et se composer de silice et d'alumine. Dans un sable maigre il y a de 82 à 92 pour 100 de silice, mais dans un sable gras, tel que celui de Neudœrfl, près de Vienne, la quantité de silice peut descendre à 36 pour 100; l'alumine peut varier entre 3.7 et 15.74 pour 100. Pour garnir les fosses creusées auprès des hauts-fourneaux, J. Gjers (2) emploie avec avantage des scories granulées.

Des modifications importantes ont été apportées aux fours à réverbère. Ireland (3) s'est particulièrement distingué parmi les innovateurs; son fourneau, patenté en 1858, s'est très-bien comporté. Ce qui le caractérise, c'est l'ampleur de la région où s'opère la fusion; ce sont les étalages; ce sont les buses disposées sur deux ou trois rangées, et partant la grande division du vent.

Ledebur (4) a construit à Lauchhammer, d'après le système de Rachette, un four destiné à produire rapidement des quantités de fonte considérables. La section a $2^m.25$ de long et $0^m.7$ de large; le vent arrive par deux rangées de tuyères. Ledebur a fondu, dans ce fourneau, 7000 kilogrammes de fonte par heure, en ne consommant que 75 kilogrammes de coke pour 1050 kilogrammes de fer.

Le fourneau à réverbère de H. Krigar (5) a un avant-foyer avancé qui ne reçoit que la fonte liquide, de telle sorte qu'elle ne reste pas en contact avec le coke. On peut de l'avant-foyer faire couler à volonté la fonte, sans exercer par là aucune influence sur la descente et la fusion des charges. Ce fourneau n'exige pas de surcharge de coke, et d'autre part il permet de réduire l'épaisseur de couches de ce combustible; le vent faiblement comprimé est poussé dans des buses très-lages (8 à 9 pouces de diamètre).

Ce n'est pas la compression qui fait affluer le vent dans le fourneau Woodward (6); c'est l'aspiration déterminée par un jet de vapeur qui traverse les tuyères. Ce fourneau fonctionne depuis 1865, à la fonderie de Woodward, à Manchester, et depuis cette époque il a été adopté dans beaucoup de fonderies anglaises, car il passe pour réaliser une économie de coke égale à 15 ou 20 pour 100. Les fourneaux à flamme de gaz, avec ou sans l'appareil régénérateur de chaleur de Siemens, ont été employés en beaucoup d'endroits, et notamment à la fonderie de canons de Liége, à celle de Spandau et à celle de Finspong, en Suède

---

(1) Karmarsch. *Mittheilungen des Hannoverschen Gewerbereins*, 1862, fascicule 4; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVIII, p. 274; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 51.

(2) Gjers. *London Journal for Arts*, etc., 1862, page 284; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVIII, page 463.

(3) Ireland. *Practic. mechan. Journal*, décembre 1865 et mai 1866; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung* 1866, p. 384.

(4) Ledebur. *Berggeist*, 1873, n° 50.

(5) Krigar. *Berggeist*, 1872, n° 23; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 49.

(6) Woodward. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, page 149 et t. CLXXIX, p. 150 *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1866, p. 126.

L'Exposition de Vienne témoignait de progrès évidents dans le fondage des machines; on remarquait surtout les parties de machines des fonderies de Seraing, du Creuzot, de Sterkerade, de Neuhoffnungshütte (fonderie de la Nouvelle-Espérance), près de Herborn, de Quint, près de Trier (Trèves) et d'Adamsthal, en Autriche.

On voyait aussi de magnifiques tuyaux de fonte de 0m.06 à 1m.1 de diamètre; pour ces produits, il faut citer en première ligne la fonderie de Marquise, puis les fonderies de Gleiwitz, de Kladno, de Mülheim-sur-le-Ruhr et de Pont-à-Mousson.

On avait exposé le modèle d'une pièce de fonte excessivement lourde, je veux parler d'un pilon de marteau à vapeur de la fabrique de canons de Perm sur la Kama, en Russie (1). Cette pièce pèse 1000 centner et fait partie d'un marteau à vapeur de 10000 *Centner*. Pour la production de la fonte, qui a été dirigée par l'ingénieur russe Woronzow, on s'est servi de quatorze fourneaux à réverbère Makenzie, chauffés à l'anthracite et au coke, chacun d'eux recevant 4000 pieds cubes d'air par minute. Du 26 janvier 1873, quatre heures du matin, au 27 janvier, sept heures du soir, on a produit dans ces fourneaux 17240 *Centner* de fonte, en brûlant 2430 *Centner* de coke et d'anthracite. Le 29 janvier, la fonte couverte de coke éteint commençait seulement à se recouvrir d'une mince croûte solidifiée; à travers un trou pratiqué dans cette croûte, on vit sourdre la fonte liquide; le 26 mars elle avait encore la température du plomb fondu. Cette fonte commença par se refroidir chaque jour de 40° centigrades, puis de 30° centigrades et enfin de 17°.7 centigrades.

Il arrive parfois qu'avant de procéder à la coulée de la fonte on laisse trop refroidir ce produit; dans le Staffordshire, on remédie à cet inconvénient en ajoutant du plomb (2) à la matière puisée avec la poche; la fonte, grâce à cette addition, devient plus liquide et remplit mieux les moules.

La fonte dure a acquis dans ces derniers temps une importance particulière. Elle servait autrefois preque exclusivement à la confection des cylindres qui devaient présenter une surface dure; elle est devenue indispensable pour la fonderie des projectiles, des cuirasses, des cloches, des roues de wagons et de locomotives et d'autres objets. On sait que pour la préparation de la fonte dure, on se sert d'une fonte gris-clair, à haute dose de carbone, et qu'on la verse, pas trop chaude, dans d'épaisses coquilles de fonte. Par l'effet de la grande conductibilité de ces coquilles pour la chaleur, la fonte se refroidit subitement au contact de ces moules, beaucoup plus lentement dans leur intérieur. La cassure d'une pièce de fonte ainsi préparée présente à l'extérieur une couche de fonte blanche, très-dure, à structure rayonnée; l'épaisseur de cette couche varie de quelques lignes à plusieurs pouces; plus loin cette matière se transforme progressivement en fonte truitée; l'intérieur est constitué par une fonte grise, légèrement malléable, à structure finement feutrée. Cette structure apparaissait avec une grande netteté sur des morceaux de cylindres que l'on avait exposés pour permettre cet examen, et qui provenaient de Kœnigsbronn, en Wurtemberg, de Neu-Œge, en Westphalie, de Reichenau et de Saint-Michel, en Autriche.

Le durcissement a pour principale cause la disposition moléculaire spéciale provoquée par la rapidité du refroidissement et il peut être détruit sous l'influence prolongée de la chaleur rouge. Les phénomènes chimiques jouent-ils quelque rôle dans cette transformation? Cette question n'a guère été étudiée; elle mérite des recherches. Une observation déjà ancienne de Karsten faite sur une fonte grise, contenant 4.028 pour 100 de carbone total, a prouvé qu'après le moulage en coquille, cette fonte renfermait, dans la partie durcie, 5.093 d'α-carbone, tandis que le noyau non durci retenait 0.615 d'α-carbone et 3.194 de β-carbone.

L. Gruner (3) a étudié, au point de vue chimique, les projectiles en fonte dure, de Grüson. Pour la confection de ces projectiles, on avait coulé en coquilles, à Bukau, près de Magdebourg, de la fonte grise préparée au charbon de bois, à Gittelde, dans le Harz. La croûte blanche a été soumise à l'essai de Eggertz. La partie *a*, encore attaquable à la lime, la

---

(1) *Engineering*, février 1874, p. 167.

(2) *Breslauer Gewerbeblatt*, 1864, p. 116; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIII, p. 313.

(3) Gruner. *Annales des mines*, 1869, t. XVI, p. 240; *Berg-und-Huttenmænnishe Zeitung*, 1870, p. 46.

partie *b*, très-difficile à limer, et la partie *c*, inattaquable à la lime, contenaient les quantités de αC et de S indiquées ci-dessous :

	a	*b*	*c*
αA	2.15	2.24	2.40
S	0.02	0.03	0.02

Mayr, à Leoben et Le Guen, à Brest, ont essayé de durcir la fonte, au moyen d'une addition de tungstène (1). Nous croyons que ce procédé a été abandonné. (Voir *Propriétés et constitution de la fonte*).

On voyait à l'Exposition des pièces remarquables consistant en roues à jantes durcies pour le service des chemins de fer. Les jantes avaient été durcies par le procédé de Abr. Ganz (2), de Buda-Pesth, procédé qui consiste à enduire les moules d'une pâte d'antimoine ou d'arsenic métallique, aux endroits dont le contact doit durcir la pièce. Le durcissement des roues a atteint de 3 à 4 lignes de profondeur.

On a dit que l'on produisait aussi un durcissement analogue en saupoudrant la fonte grise, à la température du rouge cerise, avec un mélange de :

Cyanure de potassium	1 partie.
Charbon de bois	1 —

en chauffant à nouveau, puis en trempant dans un bain d'eau contenant dans 1000 parties :

Acide sulfurique	32 parties.
Chlorure d'ammonium	5 —
Chlorure de sodium	7.5 —

Depuis ces douze dernières années, on emploie des quantités considérables de *fonte malléable*. On en prépare à Remscheid et à Solingen, où, pour cet usage, on se sert surtout de fonte gris-clair, au charbon de bois, de Christianshütte. On calcine les morceaux de fonte, dans des vases fermés, avec des oxydes, qui produisent une décarburation partielle. Le procédé date de 1804. Il a été inventé par Samuel Lucas, de Sheffield, qui calcinait pendant cinq ou six jours, avec de l'hématite rouge, du sesquioxyde de fer ou d'autres oxydes et de la chaux, une fonte d'Ulvertone, préparée au charbon de bois, avec de l'hématite (3). Eaton (4) remplace le sesquioxyde de fer par l'oxyde de zinc et réduit ainsi le temps de chauffe de huit jours à deux jours.

Un nouveau procédé, celui de Poulet, Nagant et Compagnie (5), consiste à maintenir longtemps la fonte à décarburer dans une scorie de silicate de potasse ou de soude contenant beaucoup d'oxyde de fer en dissolution et faiblement fusible.

La fonte malléable *(hæmmerbare Guss, malleable cast iron)* a une densité variable entre 7.10 et 7.35. — On peut la forger, lui appliquer la soudure, la tremper, mais on ne peut pas la souder à elle-même et on ne peut la fondre que très-difficilement. A l'Exposition de Vienne, elle était très-bien représentée par les roues dentées, les grillages, les barres courbées en spirale, etc., de Hardy-Capitaine, de Paris.

Nous avons encore à mentionner ici la fonte à canon, très-douce et malléable, de Fingspong, en Suède. Elle avait été exposée par C. Ekman. Sa malléabilité appela, à juste titre, l'attention sur elle. Que l'on se reporte à ce que nous avons dit plus haut, au sujet de la fonte à canons de Spandau.

APPLICATION D'ENDUITS PROTECTEURS SUR LA FONTE

On connaît de nouveaux émaux applicables sur les objets de fonte, tels que : ustensiles de

---

(1) Voir le Mémoire sur le Tungstène dans le *Bericht*... Rapport de Hofmann sur l'Exposition de Vienne.

(2) Ganz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1863, p. 462.

(3) Lucas. *Mémoires de la Société des Ingénieurs civils*, Paris, 1863, p. 317; *Berg-und-Hüttenmænnisehe Zeitung*, 1864, p. 279.

(4) Eaton. *Chemical News*, 1860, p. 26; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVII, p. 77.

(5) *Génie industriel*, maas 1870. p. 148.

cuisine, tuyaux, etc. A la fonderie de Nieverne, près d'Ems, on emploie, d'après Eulenberg (1), un émail composé d'acide silicique, de carbonate de soude, de borax, de magnésie et d'alumine. D'après Waidelin et Cruber (2), on obtient un bel émail en fondant ensemble :

Feldspath	1 partie
Spathfluor	1 —
Borax	$^1/_8$ —
Carbonate de soude	$^1/_8$ —
Oxyde d'étain	$^1/_{16}$ —

Amtmann (3) indique deux mélanges au moyen desquels on applique une double couche d'émail, l'une servant de fond et l'autre de vernis. Le premier de ces mélanges se compose de :

Quartz	34 parties
Borax	15 —
Carbonate de sodium	2 —

Et le second, de :

Feldspath	34 parties
Quartz	19 —
Borax	24 —
Oxyde d'étain	16 —
Spathfluor	4 —
Carbonate de sodium	9 —
Salpêtre	3 —

Dans le puits de mine de Karsten (Silésie supérieure), deux tuyaux de pompe, recouverts de cet enduit ont très-bien résisté à l'influence des eaux acides.

Ziureck (4) a recherché, dans les émaux d'un grand nombre d'ustensiles de cuisine, les oxydes de plomb et d'étain, qui se dissolvent facilement dans l'eau bouillante et produisent des effets fâcheux. Beaucoup de ces émaux contenaient les oxydes en question. Les couvertes usitées à Lauchhammer, à Gleiwitz, à Marienhütte, à Wilhemshütte, près de Sprottau, et dans la plupart des fabriques des bords du Rhin en étaient exemptes.

Pour cuivrer la fonte par le procédé de Nicolle (5), on commence par l'étamer. C'est sur la couche d'étain qu'on applique la fonte.

L'ancien procédé de Oudry, qui consiste à recouvrir l'objet de vernis et de graphite sur lequel se dépose le précipité galvanique, a été remplacé, depuis 1864, par le procédé de Weil (6). Ce chimiste opère directement le cuivrage au moyen d'une dissolution qui contient dans cinq litres d'eau 750 grammes de sel de Seignette, 400 grammes de soude caustique, et 175 grammes de sulfate de cuivre. La solution est bleu clair. On y maintient suspendu, au moyen d'un fil de zinc, pendant un laps de temps variable de quarante-huit à soixante-douze heures, l'objet que l'on se propose de cuivrer, après en avoir au préalable brossé la surface avec de l'acide sulfurique.

On brunit parfaitement les objets de fonte et d'acier, selon Sauerwein, en les frottant avec une solution très-concentrée de :

Perchlorate de fer	2 parties
Perchlorure d'antimoin	2 —
Acide gallique	1 —

(La suite de ce rapport et des autres à la prochaine livraison.)

(1) Eulenberg. *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1864, p. 449.

(2) Waidelin et Cruber. *Bayerisches Kunst-und-Gewerbeblatt*, 1863, p. 221; *Polytechnisches Centralblatt*, 1863, p. 1031..

(3) Amtmann. *Dinger's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 371.

(2) Ziureck. *Deutsche Industrie Zeitung*, 1871, p. 478.

(4) Nicolle. *Bulletin de la Société chimique*, septembre 1866, p. 249.

(5) Weil. *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 72 et 1866, p. 33.

TRAVAIL ANALYTIQUE ET INDUSTRIEL FAIT SUR UN PÉTROLE D'ÉGYPTE

Par M. Frédéric Weil.

I. — Densité du pétrole brut d'Égypte

La densité de ce pétrole est de 0.953, c'est-à-dire que 100 litres de cette huile pèsent $95^{kgr}.300$. Cette huile est donc beaucoup plus lourde que les pétroles d'Amérique de la Pensylvanie et du Canada, dont les densités varient entre 0.790 et 0.830.

II. — Composition brute

100 kilogrammes de ladite huile de pétrole soumise à mes recherches donnent à la distillation :

Hydrocarbures liquides	$87^{kgr}.900$
Coke boursouflé	$7^{kgr}.720$
Gaz incondensables	$4^{kgr}.380$
Total	$100^{kgr}.000$

Observation. — Pendant la distillation il y a dégagement de quantités considérables d'acide sulfhydrique, notamment avec les premières huiles distillées.

III. — Nature et composition des hydrocarbures liquides, produits par distillation

$1115^{gr}.5$ de ces hydrocarbures liquides, provenant de 1269 grammes de pétrole brut, ont donné successivement à la distillation fractionnée les produits que voici, caractérisés par leurs densités diverses.

1°	$56^{gr}.5$	huile de couleur jaune à auréole bleuâtre, d'une densité de.	$0^{gr}.849$	Total 336 grammes d'huile, ne renfermant ni éther, ni essence de pétrole, ni huile d'éclairage à 0.800 de densité; mais donnant par le traitement une huile d'éclairage plus lourde que l'huile du pétrole d'Amérique et par conséquent de qualité inférieure à cette dernière.
2°	$56^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.859$	
3°	$58^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.866$	
4°	$52^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.878$	
5°	$60^{gr}.0$	— jaune brunâtre à auréole verte —	$0^{gr}.889$	
6°	$52^{gr}.0$	— rouge brûnâtre —	$0^{gr}.895$	
7°	$55^{gr}.0$	— — —	$0^{gr}.905$	Total $779^{gr}.5$ d'huile, ne renfermant point de paraffine et donnant par le traitement ci-dessous décrit une huile de graissage dégoudronnée de qualité supérieure à l'huile de graissage du pétrole d'Amérique.
8°	$62^{gr}.0$	— — —	$0^{gr}.910$	
9°	$55^{gr}.0$	— — —	$0^{gr}.913$	
10°	$55^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.915$	
11°	$54^{gr}.0$	— — —	$0^{gr}.915$	
12°	$57^{gr}.0$	— rouge verdâtre —	$0^{gr}.915$	
13°	$62^{gr}.0$	— — —	$0^{gr}.924$	
14°	$60^{gr}.0$	— — —	$0^{gr}.925$	
15°	$56^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.930$	
16°	$63^{gr}.0$	— — —	$0^{gr}.920$	
17°	$62^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.905$	
18°	$65^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.915$	
19°	$71^{gr}.5$	— — —	$0^{gr}.955$	

IV. — Rendement en produits bruts

100 kilogrammes de pétrole d'Égypte donnent :

$26^{kgr}.470$ d'huile brute d'éclairage plus lourde que celle retirée du pétrole d'Amérique;
$61^{kgr}.430$ d'huile brute de graissage, non paraffinée, mais cependant plus onctueuse que celle retirée du pétrole d'Amérique;
$7^{kgr}.720$ de coke boursouflé ;
$4^{kgr}.380$ de gaz incondensable.

$100^{kgr}.000$

V. — Traitement des 26kgr.470 pour 100 d'huile brute d'éclairage

Les huiles brutes d'éclairage (de 1° à 6°, § III), ont été mélangées. On y a ajouté 3 pour 100 de leur poids d'acide sulfurique à 66 degrés selon Baumé. On a convenablement agité et, après avoir laissé déposer, on a séparé par décantation l'huile du goudron, qui se précipite au fond du vase. L'huile décantée a été traitée ensuite avec 2 pour 100 de son poids d'une lessive de soude caustique à 15 degrés Baumé. On a secoué et l'huile séparée d'avec la lessive par décantation a été lavée à l'eau froide et finalement filtrée sur de la ouate et de la sciure de bois. La perte en goudron a été de 14 pour 100.

100 kilogrammes d'huile d'éclairage brut ont ainsi donné :

86 kilogrammes d'huile d'éclairage de couleur jaune clair et d'une densité de 0.875.

Observation. — La densité de l'huile d'éclairage rectifiée, provenant du pétrole d'Amérique, est comprise entre 0.750 et 0.850. L'huile d'éclairage rectifiée du pétrole d'Égypte ayant une densité bien supérieure, 0.875, exige probablement, pour servir à l'éclairage, des lampes spéciales, qui facilitent à la mèche l'aspiration convenable de l'huile.

VI. — Traitement des 61kgr.430 pour 100 d'huile brute de graissage

Les huiles brutes de graissage (de 7° à 19°, § III) ont été mélangées. — On les a traitées avec 4 pour 100 d'acide sulfurique à 66 degrés Baumé. Après le dépôt et la décantation, on a traité de nouveau avec 3 pour 100 d'acide sulfurique et on a de nouveau laissé déposer. L'huile décantée a été traitée ensuite avec 3 pour 100 d'une lessive de carbonate de soude à 30 degrés Baumé. Après le dépôt et la décantation, on a lavé à l'eau froide et finalement on a filtré sur de la ouate et de la sciure de bois. La perte en goudron a été de 15 pour 100.

100 parties d'huile de graissage brute ont ainsi donné 85 parties d'huile de graissage bonne à livrer au commerce, d'une densité de 0.923.

VII. — Rendement en produits commerciaux

100 kilogrammes d'huile de pétrole d'Égypte brute rendent en produits commerciaux :

22kgr.764 d'huile d'éclairage rectifiée, d'une densité de 0.875; à fr. 30 les 100 kilogrammes au minimum	6 fr.	82
52kgr.215 d'huile de graissage dégoudronnée d'une densité de 0.923 à fr. 40 les 100 kilogrammes au minimum	20	88
— — coke et goudron sans valeur appréciable	»	»
Rendement en produits commerciaux	27 fr.	70

Observation. — L'huile d'éclairage rectifiée, provenant du pétrole d'Amérique, vaut 50 francs les 100 kilogrammes, parce que sa densité moyenne n'est que de 0.800.

L'huile d'éclairage de ce pétrole d'Égypte, ayant une densité de 0.875, n'a été comptée par moi qu'à 30 francs les 100 kilogrammes. Je dois cependant faire observer que cette huile à 0.875 de densité pourrait être mélangée, sans inconvénient, avec l'huile de graissage dégoudronnée, artifice qui permettrait de la vendre également à 40 francs les 100 kilogrammes.

Dans ce cas les 100 kilogrammes de pétrole d'Egypte rendraient 30 francs en produits commerciaux.

VIII. — Détermination du point d'inflammation

		Densité.	
1°	Pétrole brut d'Egypte	0.953	Prend feu au contact d'une mèche allumée à la température de 153° centigrades.
2°	Huile d'éclairage rectifiée provenant du pétrole d'Égypt.e	0.875	90° centigrades.
3°	Huile de graissage dégoudronnée du pétrole d'Afrique	0.923	100° centigrades.

CONCLUSION

Les résultats du travail analytique ci-dessus décrit prouvent que ce pétrole d'Afrique diffère essentiellement du pétrole d'Amérique.

Sa densité est beaucoup plus forte, et chose remarquable, il ne renferme ni éther, ni essence de pétrole, ni paraffine, ni huile d'éclairage de 0.800 de densité.

Résumé des applications industrielles de ce pétrole d'Égypte.

Au moyen de la distillation et du traitement ci-dessus décrit, ce pétrole d'Égypte peut servir à la fabrication d'une *huile de graissage dégoudronnée* de qualité supérieure et d'une *huile d'éclairage* de qualité inférieure.

Pour servir au graissage des machines, on mélangerait l'huile dégoudronnée, conformément à l'usage établi, avec une certaine quantité d'huile de pieds de bœuf, ou d'huile de colza, ou d'huile d'olives.

Cependant la meilleure application de ce pétrole d'Afrique serait, à mon avis, de l'utiliser tel quel *au chauffage des chaudières à vapeur de la marine.*

Le pétrole d'Amérique sert déjà de combustible; mais ce pétrole d'Égypte lui sera bien préférable. Ce pétrole d'Égypte, en effet, ne s'enflammant qu'à 135° centigrades, ne présentera aucun danger, tandis que le pétrole d'Amérique ne pourrait servir sans danger au chauffage des machines qu'après avoir été débarrassé préalablement de toutes les huiles qu'il renferme, d'une densité au-dessous de 0.783.

Ce pétrole d'Egypte pourrait également servir à la fabrication du *gaz d'éclairage.* Le pétrole d'Amérique lui sera cependant préférable pour cette application spéciale, attendu que ce dernier renferme bien moins de soufre que le premier et fournit par conséquent un gaz qui n'exige pas l'épuration soigneuse qu'exigerait le gaz du pétrole d'Egypte.

SIX LEÇONS SUR LA TEINTURE DES LAINES

PROFESSÉES A LA SOCIÉTÉ DES ARTS DE LONDRES

Par M. George Jarmain.

Suite et fin. — Voir *Moniteur sientifique*, janvier et février 1877.

LEÇON V

Les matières colorantes jaunes que j'ai maintenant à décrire sont les complémentaires de celles que je vous ai déjà signalées, en ce qu'elles permettent au teinturier de compléter la série des couleurs qu'il a à employer dans la teinture des tissus de laine, — couleurs qui doivent être solides et permanentes dans le sens que j'ai donné à ces termes.

Nous bornerons notre attention, pour le moment, aux couleurs jaunes suivantes : — Bois jaune, quercitron, flavine, curcuma, graine de Perse.

Le bois jaune (vieux fustic des Anglais) est le bois d'un arbre appelé *Morus tinctoria*, il est importé de l'Amérique centrale et des Antilles; il est connu des teinturiers sous les noms de fustic et de bois jaune. On le prépare pour l'industrie de la teinture sous les trois formes de bois jaune en copeaux, bois jaune rapé, et d'extrait de bois jaune, et il est largement employé dans ces diverses conditions. Quand on se sert de bois jaune en copeaux, on les met dans un sac que l'on plonge dans l'eau bouillante, absolument de même que pour le campêche. Pour le bois jaune râpé, on peut le jeter dans la cuve en même temps que les articles à teindre.

Les principes tinctoriaux contenus dans le bois jaune consistent en acide moritannique, substance jaune pâle, cristallisable, parfaitement soluble dans l'eau, et en morin ou acide morique, substance cristallisable, presque insoluble dans l'eau. Comme l'acide morique n'est que faiblement soluble même dans l'eau bouillante, l'acide moritannique constitue le princi-

pal agent colorant qui ait une valeur dans le bois jaune. Celui-ci donne une couleur jaune sur la laine qui a été mordancée avec du chlorure d'étain, de l'alun ou du bichromate de potasse, et une couleur olive sur celle qui a reçu un mordant de sulfate de cuivre ou de couperose. On n'emploie jamais le bois jaune tout seul, mais on l'associe presque continuellement au campêche et aux bois rouges pour produire cette infinie variété de nuances des couleurs composées, telles que noirs, bruns, olives, gris, pour lesquelles il convient admirablement. Teint sur laine avec un mordant de bichromate de potasse ou de couperose, il produit une belle couleur, solide et permanente.

Dans les contrées où l'on fabrique les étoffes épaisses de laine, telles que draps pilote, draps pelucheux, castorines, draps à double face, nouveautés pour pantalons, etc., le bois jaune est beaucoup plus employé que tout autre produit tinctorial jaune.

Pour mieux étudier son usage et son action modifiante sur les autres couleurs, telles que le campêche et les bois rouges, on devra teindre des poids égaux de laine ou de drap mordancé avec diverses quantités de bois jaune et des bois que je viens de nommer.

Afin de vous montrer des exemples de son action modifiante, je mets sous vos yeux des échantillons teints avec les quantités suivantes (1).

ÉCHANTILLONS MORDANCÉS AVEC 2 POUR 100 DE BICHROMATE DE POTASSE SOUMIS A UN BOUILLON D'UNE HEURE

Échantillon.		Bois jaune.	Barwood.	Campêche.
1	teint avec	60	0	..
2	—	30	30	..
3	—	60	30	..
4	—	20	40	..
5	—	0	60	..
6	—	40	20	3
7	—	40	20 foncé avec la couperose.	

Échantillon.		Bois jaune.	Garance.	Campêche.
1	teint avec	60	0	..
2	—	40	20	..
3	—	20	40	..
4	—	0	60	..
5	—	40	20	3
6	—	20	40 foncé avec la couperose.	

Échantillon.		Bois jaune.	Bois de santal.	Campêche.
1	teint avec	60	20	5
2	—	60	20	10
3	—	60	20	15
1	—	80	10	3
2	—	80	30	3
3	—	80	50	3
4	—	50	80	3
5	—	10	80	3

Échantillon.		Bois jaune.	Campêche.
1	teint avec	60	5
2	—	60	10
3	—	60	20
4	—	60	30

On observera que chacun des bois rouges et la garance donnent avec le bois jaune leur

(1) Certainement ces chiffres quantitatifs, n'étant pas accompagnés d'échantillons, ne produiront pas grand effet sur l'esprit du lecteur, mais ils pourront intéresser le praticien auquel ils fourniront les moyens d'établir une série de nuances de couleurs, très-bonne à consulter au besoin. C'est le motif qui nous engage à les reproduire.

ton spécial de couleur, et comme le praticien a généralement à teindre sur modèle, il est presque inutile de donner aucune formule spéciale pour des teintes particulières.

J'arriverai bien mieux à mes fins, je crois, en tâchant de vous indiquer le but essentiel que se propose le teinturier, lorsqu'il fait un choix des bois rouges à employer : — En règle générale, on obtient les différentes teintes de brun en usant plus d'une couleur rouge, et trois ou quatre couleurs rouges sont, quelquefois, nécessaires pour produire des teintes exactement semblables à celle du modèle donné. A mon avis, il n'est pas, dans la teinture, de partie qui demande autant de soin, d'expérience pratique, et de connaissance de l'action modifiante des couleurs sur une autre, que celle de la production des divers tons de noir, de brun et de gris. On est même étonné en voyant avec quelle précision certains teinturiers habiles peuvent arriver à produire un ton particulier ou une nuance voulue.

Dans l'emploi des bois rouges comme agents modifiants, il ne faut pas perdre de vue les points suivants :

1° Le camwood est plus chaud, plus solide et plus brillant que le barwood ou le santal;

2° Le barwood donne de l'éclat et du lustre, mais il manque de corps;

3° Le sanderswood (bois de santal) fournit un rouge plus jaune que le camwood ou le barwood.

4° La garance produit la couleur la plus belle, la plus éclatante et la plus solide; elle contient plus de couleur jaune que les bois rouges, et sa matière colorante rouge est supérieure à celle des bois rouges;

5° Le sumac fournit une nuance jaune olive qui peut aller jusqu'au brun, et aide à foncer quand on emploie la couperose;

6° Le campêche, en petites quantités, c'est-à-dire, dans la proportion de 2 ou 3 pour 100, fonce ou assombrit les couleurs des bois rouges et jaunes.

7° Le cudbear a pour effet de produire de l'éclat, donnant un ton pourpre aux couleurs.

Je mentionnerai, incidemment, un effet particulier qui se produit souvent dans la teinture de la laine. Les bouts des flocons de laine prennent fréquemment une nuance de couleur plus intense que la partie restante, et comme toutes les parties de la laine sont complètement mélangées dans les procédés du cardage, du droussage et du filage auxquels la matière filamenteuse est soumise avant d'être convertie en tissu, le teinturier doit tenir compte de l'effet qui résultera de ce mélange de couleurs.

Dans les cas de ce genre, on peut se faire une idée de l'effet général produit par la teinture en maniant un petit échantillon, de façon que les parties qui le composent forment un ensemble aussi uniforme que possible. Si l'on compare celui-ci avec le modèle, il sera facile de voir si son aspect est convenable, s'il manque ou non de couleur, et quelle est celle qu'il faut y ajouter.

Il est un autre effet qui inquiète souvent le jeune teinturier; les couleurs jaunes et rouges ont des affinités différentes pour la laine mordancée; les bois rouges déplacent en partie les couleurs jaunes. Si la laine, dans le cours de la teinture, paraît avoir reçu une quantité suffisante de jaune, et qu'il lui manque du rouge, le teinturier s'empressera de combler ce déficit, et de ramener la nuance à celle du modèle, en ajoutant la proportion de rouge qu'il croira convenable. Mais, dans ce cas, il lui arrive souvent d'avoir alors trop de rouge et pas assez de jaune. Le bois que l'on ajoute, en quantités convenables, est sous la forme de bois râpé ou broyé, on le mêle avec les articles dans la cuve et on travaille le tout avec soin; on peut aussi se servir, dans le même but, d'une solution d'extrait :

Les recettes suivantes sont des exemples de l'emploi de plusieurs bois qui ont été reconnus très-bien convenir à l'obtention d'une nuance particulière de couleur.

BRUN, COULEUR DE TAN

Mordant.

—

Bichromate de potasse .... 1 pour 100

Bouillon d'une heure.

Teinture.

Garance	3.2 pour 100
Bois jaune	4.8 —
Camwood	2.0 —
Barwood	1.75 —
Sumac	2.2 —

Bouillon de deux heures.

BRUN, COULEUR DE TAN, NUANCE PLUS ROUGE

Mordant.

Bichromate de potasse	1 pour 100

Bouillon d'une heure.

Teinture.

Bois jaune	7.2 pour 100
Garance	4.8 —
Camwood	2.8 —
Sumac	2.4 —

Bouillon de deux heures.

CALIFORNIE

Mordant.

Alun	1 pour 100
Bichromate	1 —
Acide sulfurique (D. O. V)	$^1/_3$ —

Bouillon d'une heure.

Teinture.

Bois jaune	6.5 pour 100
Garance	2 —
Camwood	3 —

Bouillon de une heure et demie.

GRIS FONCÉ

Teinture.

Camwood	6.5 pour 100
Sumac	2.0 —
Garance	2.5 —
Bois jaune	4.0 —
Campêche	2.5 —

Bouillon de une heure et demie. Foncer avec 1 pour 100 de couperose.

GRIS OLIVE

Mordant.

Bichromate de potasse	1 pour 100

Bouillon d'une heure.

Teinture.

Bois jaune	10.0 pour 100
Sumac	2.0 —
Garance	5.0 —
Campêche	0.2 —

Bouillon de deux heures.

BRUN GARANCE

Mordant.

Bichromate de potasse	1	pour 100

Bouillon d'une heure.

Teinture.

Bois jaune	22.7	pour 100
Garance	4.0	—
Cudbear	0.1	
Sumac	0.8	

Bouillon d'une heure et demie. Foncer avec 2 pour 100 de couperose.

ÉCORCE DE QUERCITRON

Le quercitron est l'écorce intérieure du *quercus tinctoria*, espèce de chêne indigène de l'Amérique du Nord. L'écorce est livrée au teinturier séchée et broyée.

La matière colorante principale que renferme ce produit est le quercitrin, glucoside qui peut se dédoubler en sucre et en quercétine. Le quercitrin et la quercétine sont des matières colorantes jaunes qui, appliquées sur la laine mordancée, agissent absolument comme la matière colorante du fustic.

L'emploi de *l'écorce*, nom sous lequel on désigne souvent l'écorce de quercitron, a été introduit dans la teinture des laines par Bancroft, auquel l'on doit l'ouvrage anglais le plus important sur l'art du teinturier.

L'écorce n'est pas d'un usage aussi étendu que le fustic, mais elle peut être employée dans le même but, quoique sa couleur ne fournisse pas autant de corps.

FLAVINE

On emploie souvent une préparation d'écorce, connue sous le nom de *flavine*, lorsqu'il faut avoir des nuances plus éclatantes que celles que l'on obtient avec le fustic ou l'écorce.

La flavine, de bonne qualité, consiste dans le principe colorant même, c'est-à-dire en quercitrin ou quercétine ; son pouvoir colorant est donc supérieur à celui de l'écorce. Une once de bonne flavine équivaut, en pouvoir tinctorial, à une livre d'écorce.

Les meilleures qualités de flavine nous viennent d'Amérique, où l'on croit qu'elles sont extraites de l'écorce fraîche ; mais, jusqu'à ce jour, la préparation de ce produit est entourée d'un certain mystère.

On se sert de la flavine pour la partie jaune des écarlates et des orangés, et presque pour toutes les couleurs qui demandent un bon jaune brillant.

On peut considérer les matières colorantes du fustic, du quercitron et de la flavine comme étant des teintures solides et permanentes pour la laine.

FUSTET (*jeune fustic*)

C'est le bois du *Rhus cotinus*, arbre qui croît dans l'Europe méridionale et dans les Antilles. Ce produit est préparé en copeaux pour l'usage du teinturier. Le jeune fustic contient un principe astringent et deux matières colorantes, une jaune et une rouge.

On a donné le nom de fustine à la couleur jaune, qui possède la plupart des caractères du quercitron, mais avec quelques légères différences. Sur de la laine mordancée avec un sel d'étain, la fustine produit une teinte jaune-orange, très-belle et assez solide. Elle est surtout employée, dans la teinture de la laine, pour produire, avec la cochenille, les écarlates et les orangés ; elle remplit admirablement ce but.

Les deux autres produits tinctoriaux jaunes qu'il me reste à décrire ne peuvent être employés avantageusement, en raison de leur instabilité et de leur caractère fugitif, pour teindre les draps à l'usage de l'homme : ce sont le curcuma et les graines de Perse.

CURCUMA

Le curcuma est la tige souterraine du *Curcuma tinctoria* et du *Curcuma longa;* il est importé de l'Inde, de la Chine, de Java et des îles Barbades. La variété indienne est celle qui a le plus de valeur. Le teinturier reçoit les tiges ou tubercules du curcuma broyés ou réduits en poudre fine ; cette poudre a une odeur forte et un goût aromatique très-prononcé. Le principe colorant contenu dans le curcuma est appelé *curcumine.* Dans la teinture des laines, l'emploi du curcuma est limité à la production d'une certaine classe de bruns sur étoffes; on l'associe souvent à des couleurs qui possèdent comme lui un caractère fugitif. On n'en fait pas usage dans la fabrication des draps épais, et si l'on venait à abandonner son emploi comme matière tinctoriale pour la laine, ce ne serait pas une grande perte pour le public qui a la mauvaise chance d'acheter des articles teints avec lui. Il est d'une certaine utilité dans le laboratoire ; il sert aux chimistes à préparer leur papier de curcuma, destiné à la recherche des alcalis et de l'acide borique.

GRAINES DE PERSE

Les graines de Perse sont le fruit du nerprun et de diverses espèces de *Rhamnus* qui croissent en plusieurs parties de l'Europe septentrionale et en Asie. La nature de la matière colorante contenue dans les graines de Perse a été le sujet de beaucoup de recherches, et elle est encore enveloppée de beaucoup d'obscurité.

Il semblerait établi, toutefois, qu'il existe dans les graines de Perse un glucoside qui cristalise en aiguilles soyeuses, et auquel on a donné divers noms tels que xanthorhamnine, chrysorhamnine et rhamnine.

Dans la teinture des laines destinées à la confection d'étoffes épaisses, les graines de Perse ne trouvent aucun emploi, parce que la couleur qu'elles donnent à la laine mordancée n'est pas suffisamment solide pour résister aux opérations du foulage et du dégraissage. Cependant on s'en sert souvent pour donner le jaune aux articles pour dames teints en écarlate ou en orangés.

SUMAC

Cette substance astringente est d'une importance considérable dans la teinture en gris et en brun des lainages, parce qu'elle renferme, outre son tannin, une matière colorante jaune qui n'a pas encore été bien étudiée et qui joue un rôle capital dans la production des bruns et des gris.

L'action du sumac sur la laine mordancée avec le bichromate produit un beau jaune olive; avec un mordant d'étain, un jaune brillant ; et avec un mordant de couperose une couleur ardoise foncée. Ce dernier effet est dû à l'action du tannin contenu dans le sumac sur le sel de fer.

Le sumac que l'on trouve dans le commerce s'obtient en broyant les feuilles et les tiges d'un arbre appelé *Rhus coriaria,* qui croît en Sicile, en France, en Espagne et autres contrées. La variété de Sicile est la plus estimée. Le docteur Stenhouse a prouvé que le tannin de sumac est identique avec celui des noix de galle que l'on appelle *acide gallo-tannique.* Cet acide donne un noir-bleu, ou couleur ardoise, avec le mordant de couperose. Le composé ainsi formé est le gallo-tannate de fer.

Le teinturier en laine emploie surtout le sumac pour teindre le coton ou la matière végétale qui peut se trouver dans le sein de la laine :

1° Sous la forme de bourrelets, de fils ou de débris de graines ;

2° Dans les articles mélangés ou rayés qui ont la chaîne en coton et la trame en laine.

Après avoir teint les articles comme on fait pour la laine, on les trempe dans une décoction de sumac à froid, et puis dans une solution de soi-disant nitrate de fer ou pyrolignite de fer, si la couleur est noire ; mais pour le bois rouge, le bois jaune et les couleurs d'aniline, on porte les articles qui ont été trempés dans la décoction du sumac dans une solution d'oxymuriate d'étain à 2 ou 3 degrés Tw. (0°.9 ou 1°.3 Baumé.)

Il se forme probablement, dans cette opération, un tannate d'étain qui dispose le coton à prendre les teintures de la même manière que la laine.

Je vais maintenant décrire certaines matières colorantes qui sont d'un emploi très-étendu dans une branche de la teinture.

COCHENILLE

La cochenille n'est autre chose que le corps desséché d'un petit insecte qui vit et se nourrit sur un cactus; l'insecte porte le nom de *coccus cocti*, et c'est la femelle seule qui fournit le produit tinctorial. Le mâle est muni d'ailes, la femelle n'en a pas et reste stationnaire sur la plante. On détache les insectes des feuilles avec une brosse douce, et on les immerge momentanément dans de l'eau bouillante pour les tuer; puis on les fait sécher et on les envoie au marché.

On trouve dans le commerce deux principales variétés de cochenilles: *a* la cochenille argent, qui est recouverte d'une substance farineuse, et *b* la cochenille noire.

J'ai rencontré la cochenille argent, falsifiée avec du sulfate de baryum qui lui donne à la fois l'aspect poussiéreux et une augmentation de poids. Cette sorte de cochenille laisse beaucoup trop de cendres quand on la brûle.

Le prix actuel de la cochenille est très-bas, car il est de 1 sh. 4 d. à 2 sh. par livre. Cette dépréciation est due en partie à l'état peu prospère du commerce des laines, et aussi à la production des couleurs d'aniline qui font concurrence à cette matière tinctoriale.

On prépare la cochenille pour le teinturier en la broyant dans un moulin semblable au moulin à café. On jette la cochenille pulvérisée dans la cuve en même temps que les articles à teindre.

Le principe colorant de la cochenille est l'acide carminique; il donne à la laine mordancée avec du chlorure d'étain une couleur écarlate, et avec de l'alun et du tartre un cramoisi. La couleur est très-brillante et parfaitement solide et permanente.

Son principal usage sur laine a pour but de produire les écarlates, les orangés, les cramoisis, les roses et autres couleurs analogues. Les flanelles et les serges composent en grande partie les articles que l'on teint avec les couleurs de la cochenille.

On obtient la couleur jaune des écarlates en employant la flavine, qui convient admirablement pour cela; ou le jeune fustic, qui donne aussi d'excellents résultats. Enfin on se sert quelquefois, dans le même but, des graines de Perse, mais la couleur jaune que l'on en obtient n'est pas solide.

Le mordant qu'on emploie dans la teinture des écarlates est un sel d'étain associé à du tartre. Les teinturiers diffèrent beaucoup, dans la pratique, relativement à l'emploi des esprits d'étain pour la teinture des écarlates. Quelques-uns font usage du double muriate ordinaire ou du muriate simple; d'autres préfèrent le muriate additionné de 1 ou 2 pour 100 d'acide oxalique; certains, enfin, emploient un nitrate d'argent ou un sulfomuriate. Je ne pourrais pas dire auquel de ces esprits il faut spécialement donner la préférence, car je les ai vu, tous produire également d'excellents résultats. Lorsque le muriate simple est jugé parfaitement convenable, il me paraît inutile de compliquer l'opération par l'emploi d'un mélange plus complexe.

Quand les articles sont des lainages durs, un esprit d'étain qui ne contient que peu d'acide libre ne répond pas très-bien au but. La couleur se dépose beaucoup trop à la surface du tissu, en laissant assez souvent le centre sans aucune teinture. D'autre part, une solution d'étain, qui renferme une bonne proportion d'acide libre, facilite davantage la pénétration de la couleur dans le centre de l'étoffe, parce que la laque colorée qui se forme par la combinaison de l'acide carminique avec l'oxyde d'étain est tenue plus longtemps en solution par l'acide libre.

On arrive aussi à faire pénétrer la couleur dans le centre du tissu en introduisant les articles dans le bain lorsqu'il n'est pas encore bouillant, et en chauffant ensuite celui-ci de manière à le porter très-graduellement à l'ébullition.

Une proportion de tartre supérieure à 4 pour 100 de la matière laineuse à teindre a pour

effet de jaunir la nuance écarlate, et ce jaunissement augmente en raison de l'excès de tartre.

Un surcroît de mordant d'étain, les autres produits restant les mêmes, a pour effet de rendre plus intense la nuance de couleur sans accroître sensiblement le jaune.

Dans la teinture des écarlates et des orangés avec la cochenille, on opère le mordançage et la teinture dans le même bain, maintenu à l'ébullition pendant une heure ou une heure et demie. On emploie généralement des citernes en bois pour le bain, et l'on y produit l'ébullition au moyen de tuyaux de vapeur perforés.

LAC-DYE

C'est une matière colorante rouge qui est, depuis des siècles, fabriquée et employée dans l'Inde. On s'en sert maintenant beaucoup en Angleterre conjointement avec la cochenille ou pour la remplacer. La lac-dye produit sur la laine une couleur qui a plus de corps que la cochenille, mais qui est loin d'en avoir l'éclat.

La lac-dye est un produit secondaire dans la fabrication de la gomme laque ou résine laque, que l'on trouve à la surface des petites branches des arbres appartenant au genre *Ficus*, sur les bords du Gange. Cette substance est déposée sur ces tiges par un petit insecte, appelé *coccus lacca*, et qui est, par conséquent, du même genre que l'insecte à cochenille.

On pulvérise grossièrement la matière brute, retirée de l'arbre, et on la fait macérer dans l'eau chaude; puis on fait évaporer le liquide jusqu'à siccité, et le résidu sec constitue la lac-dye qui contient souvent jusqu'à 50 pour 100 de matière colorante.

L'identité de la matière colorante de la lac-dye avec celle de la cochenille n'a pas encore été parfaitement établie, mais les deux substances se ressemblent beaucoup relativement à l'action qu'elles ont sur la laine mordancée; elles ne diffèrent principalement que par le ton et l'intensité des couleurs qu'elles fournissent. Les couleurs de lac-dye sont aussi un peu plus solides et plus permanentes que celles de la cochenille.

Elle est importée en gâteaux durs que l'on réduit en poudre fine pour l'usage du teinturier. Celui-ci forme une pâte avec la couleur en poudre, de l'acide hydrochlorique et l'esprit d'étain de son choix, et, après l'avoir bien travaillée, il l'ajoute au bain de teinture, en y introduisant les articles à teindre. On opère ensuite la teinture exactement comme avec la cochenille.

L'expérience a démontré qu'il est avantageux de combiner le brillant de la couleur de la cochenille avec la solidité et la permanence de la lac-dye; à cet effet, on commence par teindre les articles dans un bain de lac-dye, et puis dans un autre bain avec la cochenille, en ayant soin de laver les matières au sortir du premier bain et avant de les immerger dans le second.

Les nombres suivants représentent les proportions et le coût des teintures pratiquées sur une grande échelle par ce procédé :

ÉCARLATE

Pour 100 lbs (livres) d'étoffe :

	s.
Laque (mélangée, variant de 1 sh. 6 d. à 6 d. par livre), en moyenne 1 sh.	8.08
Cochenille, 2 sh. la livre	6.00
Tartre (argol) (110 sh. le quintal), 1 sh. la livre	5.00
Esprit d'étain de 45° Tw. (20° Baumé), tel que chlorure stanneux 1 1/4 d. la livre.	2.04
Flavine à 2 sh. 6 d, la livre	0.08
Coût des matières pour étoffe de laine	21.56

(1) Le shilling (sh.) = 1 fr. 25 c. Le penny (d.) = 0 fr. 10 c. La livre avoir du poids (lb) = 0 kilogramme 453 grammes.

COCHENILLE AMMONIACALE

Lorsqu'on pétrit la cochenille pulvérisée avec de l'ammoniaque concentrée, c'est-à-dire marquant 16 degrés, pour en former une pâte, sa matière colorante se transforme en une nouvelle couleur, appelée *carminamide*. D'après Schutzenberger ce changement peut être représenté comme suit :

$$\underbrace{C^9H^8O^5}_{\text{Acide carminique.}} + AzH^3 = OH^2 + \underbrace{C^9H^9AzO^4}_{\text{Carminamide.}}$$

Cette couleur ne donne ni rouges, ni écarlates, mais elle sert avec la cochenille à la production des teintes roses, des cramoisis et autres couleurs analogues.

Le mordant qui convient le mieux avec la cochenille ammoniacale est le nitrate d'étain.

Les proportions suivantes sont celles que l'on emploie sur une large échelle pour produire une nuance rose.

Pour 150 lbs (livres) de 453 grammes d'étoffe de laine :

1 $^1/_2$ lbs. de cochenille pulvérisée, mise en pâte avec 1 $^1/_2$ pintes (86 centilitres environ) d'ammoniaque à 16 degrés et qu'on laisse reposer une nuit.
2 $^1/_2$ lbs. de cochenille pulvérisée.
1 $^1/_4$ lbs. d'étain dissous dans 13 lbs. d'acide nitrique.
5 lbs. de tartre (argol).

Bouillon d'une heure.

ÉOSINE (1)

On a récemment ajouté à la liste des teintures rouges une nouvelle couleur connue sous le nom d'*éosine*, et comme elle concourt également à la production des écarlates sur laine, j'ai pensé qu'il serait utile d'en dire ici quelques mots.

Le terme *éosine* signifie aurore, voulant dire que cette couleur est celle de la teinte rosée du matin. Sur soie, la couleur est celle du rose, mais sur laine elle donne de l'écarlate.

Pour former l'éosine, on traite une substance appelée *résorcine*, qu'on peut obtenir de diverses sources, avec de l'acide phtalique ; il en résulte une belle matière colorante, appelée *fluorescéine*, à cause de la propriété qu'elle a d'être fluorescente à un très-haut degré. Ce nouveau corps lorsqu'on le traite avec du brome, donne la couleur en question, l'éosine, qui est un bromure de fluorescéine. L'éosine jouit aussi des propriétés de la fluorescéine, ce qu'on peut voir facilement, en versant une solution de cette substance dans un long tube rempli d'eau, et en l'éclairant avec la lumière du magnésium.

On teint les lainages avec l'éosine, en employant l'alun comme mordant dans le même bain.

Les articles sont soumis à un bouillon de quelques minutes avec 8 pour 100 d'alun, et l'on verse le colorant en solution dans le bain par intervalles jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'intensité de nuance voulue.

Cette teinture supporte parfaitement le lavage au savon, mais elle ne résiste pas bien à un foulage vigoureux. Elle se combine très-bien pour la teinture avec l'aniline et autres couleurs, et promet d'augmenter très-utilement la liste actuelle de nos produits tinctoriaux.

LEÇON VI

Dans ces dernières années, les chimistes se sont beaucoup occupés des moyens d'utiliser les résidus de fabrique, c'est-à-dire d'éliminer les matières ayant quelque valeur des substances inutiles ou positivement gênantes. Parmi les résultats qu'ils ont obtenus dans cette voie, on peut citer, comme exemples, l'extraction du phosphore des os, de l'oléine et de la stéarine des lessives savonneuses, de l'indigo des chiffons teints en cette couleur, de la couperose des pyrites, celle, enfin, du sulfate d'ammoniaque et de l'ammoniaque des eaux du gaz d'éclai-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1877, p. 151.

rage. Mais, dans toute cette série de conquêtes faites par l'industrie chimique, il n'en est certainement pas qui surpasse celle de la production des couleurs merveilleuses qui sont dérivées du coaltar.

Le temps ne me permet pas de m'étendre beaucoup sur l'histoire de la découverte de ces couleurs, quoiqu'elle soit digne du plus grand intérêt.

En 1834, Runge extrayait du coaltar une substance qui, mêlée avec du chlorure de chaux, lui donna une belle couleur bleue; il la désigna sous le nom de *kyanol*, d'un mot qui signifie bleu. Plus tard, Hofmann prouva que cette matière était identique avec la cristalline qui avait été découverte en 1826, par Unverdorben, parmi les produits de la distillation sèche de l'indigo; avec l'aniline trouvée en 1840, par Fritzche, en distillant de l'indigo avec de la potasse caustique; et avec le benzidam, préparé par Zinin, en 1842, par l'action du sulfure d'ammonium sur la nitrobenzine. Cette substance, connue dans le commerce sous le nom d'aniline, d'*anil*, nom portugais de l'indigo, resta une pure curiosité de laboratoire pendant vingt ans, c'est-à-dire jusqu'en 1856, époque à laquelle M. Perkin prit une patente pour la production d'un violet ou mauve. De ce moment l'aniline n'a pas discontinué d'être la source constante de produits colorés à la découverte desquels ont contribué un grand nombre de chimistes. Parmi ces inventeurs, Hofmann, Medlock, Nicholson, Lauth, Girard et Delaire, Poirrier et autres doivent être cités comme occupant le premier rang.

ANILINE

Nous avons vu que l'aniline, connue à l'origine sous divers noms, peut être obtenue de plusieurs sources. Celle de l'indigo doit être évidemment écartée, car elle fournit le produit à des prix trop élevés. Le coaltar (goudron de houille) ne contient que de très-petites quantités d'aniline, environ $^1/_2$ pour 100, en moyenne, et pour l'extraire et la purifier il faut se livrer à des opérations fort ennuyeuses.

On obtient l'aniline employée dans la production des couleurs en convertissant un autre produit du coaltar, la benzine, en nitrobenzine, et celle-ci en aniline.

Les huiles légères du goudron, premiers produits de la distillation, contiennent beaucoup de benzine. On distille à nouveau ces huiles et l'on en prend les premières portions.

La composition de la benzine est représentée par le symbole C^6H^6, c'est donc un hydrocarbure. Toutefois, c'est un hydride d'un composé radical, appelé phényle, et elle peut donc être représentée par la formule C^6H^5H, ou plus brièvement par PhH, où Ph signifie le radical phényle.

On convertit la benzine en nitrobenzine, en la traitant avec de l'acide nitrique concentré mêlé à de l'acide sulfurique. L'équation suivante montre la réaction.

$$\underbrace{C^6H^5H}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{HAzO}_{\text{Acide nitrique.}} = \underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Nitrobenzine.}} + \underbrace{OH^2}_{\text{Eau.}}$$

Enfin la nitrobenzine est soumise à l'action réductrice de l'hydrogène naissant qui lui enlève entièrement son oxygène, et elle devient hydrogénisée comme suit.

$$\underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Nitrobenzine.}} + \underbrace{3\,H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{2\,OH^2}_{\text{Eau.}}$$

L'aniline est un produit basique comme l'ammoniaque; elle forme des sels cristallins en se combinant avec les acides. C'est en raison de cette propriété que le nom de cristalline lui fut donné par Unverdorben.

On comprend mieux sa constitution en la considérant comme une substitution d'ammoniaque, dans laquelle un atome de l'hydrogène de l'ammoniaque est remplacé par le radical phényle, ainsi :

Ammoniaque.... AzH^2
Aniline......... $Az\,(Az^6H^5)'H^2$ ou $AzPh'H^2$

On fabrique maintenant l'aniline de la nitrobenzine sur une échelle immense; on a reconnu

que l'action de l'hydrogène naissant produit par l'action de la limaille de fer sur l'acide acétique était le meilleur moyen de réduire la nitrobenzine. Ce procédé est dû à un clérical.

TOLUIDINE

L'aniline du commerce n'est jamais de l'aniline pure, elle contient aussi un autre membre de la même série de corps appelé *toluidine*, dont la présence, nous le verrons, est essentielle à la production du magenta, qui est le point de départ dans la fabrication d'un grand nombre de couleurs d'aniline. La toluidine est tirée du toluol ou toluène, renfermé avec le benzol dans le naphte du coaltar, par des procédés analogues à ceux qui ont été employés pour convertir le benzol ou benzine, d'abord en nitrobenzine et puis en aniline. Le toluène C^7H^8 se transforme par l'acide nitrique en nitrotoluène C^7H^7AzO, qui passe au moyen de l'hydrogène naissant à l'état de toluidine C^7H^9Az ou $Az(C^7H^7)H^2$.

MAGENTA

Cette matière colorante est, comme nous l'avons déjà dit, le point de départ dans la fabrication du plus grand nombre des couleurs dites d'aniline. Il convient donc de la décrire tout d'abord, bien qu'elle n'ait pas été découverte la première.

En 1856, Natanson remarqua qu'il se produisait une couleur rouge quand on traitait l'aniline par le chlorure d'éthylène (liquide allemand); en 1858, Hofmann opéra une réaction semblable en traitant l'aniline par le tétrachlorure de carbone, et Verguin, en 1859, fut le premier à fabriquer le magenta pour le teinturier, produit pour lequel il prit un brevet avec Renard frères. Dans la même année fut mis au jour le procédé de Gerber Keller, un bon b....., fondé sur l'emploi du nitrate de mercure; mais la méthode qui est aujourd'hui universellement employée sur une grande échelle a été inventée par M. Medlock et brevetée par lui en janvier 1860. Le droit de patente a été ensuite cédé à la maison de MM. Simpson, Maule et Nicholson. En mai 1860, MM. Girard et de Laire prirent un brevet pour le même procédé. L'agent employé par Medlock pour la conversion de l'aniline en magenta est l'acide arsénique. On forme cet acide en traitant l'acide arsénieux (arsenic blanc) par l'acide nitrique.

La fabrication du magenta est maintenant arrivée à un état de grande perfection; mais comme le teinturier est bien plus intéressé à connaître le mode d'emploi de cette matière et des autres couleurs d'aniline, et leurs propriétés spéciales, que de savoir les détails de leur préparation, je ne crois pas nécessaire de m'étendre davantage sur la fabrication de ces produits.

Le magenta est le sel d'une base, découverte par Hofmann et à laquelle on a donné le nom de rosalinine, appelée aussi *base magenta*; la rosalinine est formée par la soudure ou condensation d'une molécule d'aniline et de deux molécules de toluidine qui perdent chacune deux atomes d'hydrogène, soit, ensemble, six atomes d'hydrogène; ainsi

$$\underbrace{C^9H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{2\,C^7H^9Az}_{\text{Toluidine.}} = \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}} + \underbrace{3\,H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

Hofman a découvert ce fait en observant que le magenta ne se produisait pas lorsqu'on agissait sur l'aniline pure seule, ou sur la toluidine pure seule, et que sa formation exigeait le mélange des deux substances. La base rosaniline, quand elle est parfaitement pure, est incolore, mais lorsqu'elle est combinée avec un acide elle donne instantanément lieu à la couleur appelée *magenta*.

Le magenta du commerce est ou un acétate d'aniline ou un hydrochlorate.

Acétate.........	$C^{20}H^{19}Az^3, C^2H^4O^2$
Hydrochlorate...	$C^{20}H^{19}Az^3, H^2Cl$

L'acétate est franchement soluble dans l'eau et c'est pour cela qu'il est préféré par le teinturier. Ses cristaux ont l'aspect irisé d'un beau vert d'or, on l'appelle souvent roséine. L'hydrochlorate n'est que peu soluble dans l'eau, il l'est complétement dans l'alcool.

OPÉRATIONS DE TEINTURE AVEC LES COULEURS D'ANILINE

La laine a une si forte affinité pour les couleurs d'aniline, que la principale difficulté, quand on se sert de ces matières dans la teinture, est d'obtenir un travail uniforme. On arrive à ce résultat de diverses manières :

1° On introduit vivement les articles à teindre dans le bain à une température bien au-dessous de celle de l'ébullition, et l'on chauffe très-graduellement pendant une heure et demie, en ayant soin d'agiter continuellement les matières ;

2° Lorsqu'il est possible de retirer complétement les articles du bain, il est avantageux d'introduire le colorant à employer à deux ou trois reprises ;

3° On obtient souvent l'uniformité en ajoutant à un grand bain quelques seaux de cristaux de sulfate de soude ;

4° Les matières à teindre doivent être parfaitement nettoyées, et complétement exemptes de toute trace de graisse ; les lavages doivent se faire à l'eau douce. La laine ne demande pas de mordants pour recevoir les couleurs d'aniline ; et les soi-disants mordants qu'on emploie dans l'application de ces couleurs jouent purement le rôle de modifiants, et ne sont aucunement des mordants dans le sens propre du mot.

Les couleurs d'aniline se conduisent donc envers la laine comme des couleurs substantives.

Les couleurs d'aniline ne résistent parfaitement ni au foulage, ni au soleil, ni à l'atmosphère ; je ne puis, par conséquent, les classer parmi les couleurs solides et permanentes que j'ai déjà décrites. Toutefois, elles varient beaucoup sous le rapport de la solidité et de la permanence ; quelques bleus supportent assez bien un traitement rigoureux. Elles remplissent admirablement bien une condition importante, celle de fournir de magnifiques et brillantes couleurs, de toutes nuances, pour les articles qui sont destinés à subir des causes de détérioration ; et, de plus, elles sont bien supérieures en beauté aux couleurs solides. C'est pourquoi il n'est pas surprenant que la plus aimable portion de l'humanité se complaise et nous charme en se parant de ces superbes couleurs qui rivalisent avec les teintes de l'arc-en-ciel, les tons roses du matin, et les splendides coloris des tribus ailées du Midi ensoleillé.

On prépare la roséine ou l'acétate pour la teinture en la dissolvant dans l'eau bouillante, et en filtrant la solution à travers de la flanelle, de façon que la moindre particule non dissoute du colorant ne soit pas mise en contact avec les matières à teindre. On ajoute ensuite la solution au bain dans le moment le plus convenable.

Le magenta ou l'hydrochlorate est mis en solution dans l'eau bouillante dans la proportion de deux gallons (5$^{\text{lit.}}$.09) d'eau pour chaque once (31 grammes) de colorant ; mais on peut préparer une solution concentrée en dissolvant la couleur dans de l'alcool méthylique et en y ajoutant de l'eau. On obtient une solution très-complète, si l'on pétrit les cristaux avec de la glycerine, de manière à former une pâte avant le traitement par l'eau.

PONCEAU

Le ponceau est une autre rouge d'aniline qui peut être classé avec le magenta et la roséine. Toutefois, c'est un rouge plus pur que les deux autres, et il est considéré comme une couleur plus solide. Le procédé par lequel on le fabrique n'a pas été rendu public ; sa solution est préparée et employée par le teinturier absolument comme celle de la roséine.

Il existe aussi un écarlate d'aniline, mais il ne produit pas sur la laine un écarlate égal à celui qu'on peut obtenir par d'autres moyens,

CRAMOISI D'ANILINE

Ce produit est un magenta brut, commun, désigné souvent sous le nom de *pâte vin clair* (*claret-paste*), excessivement utile pour produire les teintes vin clair, marrons et toutes les couleurs composées qui renferment du magenta. On prépare ce colorant pour la teinture en le faisant dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, en y ajoutant ensuite de l'eau bouillante

et filtrant. Tout excès d'acide peut être facilement corrigé dans le bain de teinture par un alcali.

VIOLET D'ANILINE

Le violet ou mauve de M. Perkin a été, ainsi que nous l'avons dit, la première couleur tirée de l'aniline qui ait reçu une application industrielle. Il est fort naturel, je crois, et fort à propos de répéter ici les termes dont se servait M. Perkin lorsqu'il rendit compte à la Société des arts de la découverte qn'il venait de faire. Il s'exprimait ainsi :

« Les chimistes ont toujours été désireux de produire artificiellement les corps organiques naturels, et ils y ont réussi maintes fois. C'est en essayant de résoudre une de ces questions que j'ai découvert le mauve. Je cherchais à convertir une base artificielle en l'alcaloïde naturel quinine ; mais mon expérience, au lieu de me donner la quinine incolore, me fournit une poudre rougeâtre. Dans le désir d'expliquer ce résultat particulier, je choisis une autre base d'une composition plus simple, à savoir, l'aniline, et j'obtins dans ce cas un produit parfaitement noir. Celui-ci fut épuré et séché, et lorsque j'en fis la digestion dans l'esprit de vin, il me donna la couleur mauve. »

Telle est l'expérience qui a conduit éventuellement à la création d'une industrie complétement nouvelle, et à l'utilisation d'une matière gênante et insalubre que laissait la fabrication du gaz d'éclairage.

Le mauve resta quelque temps après sa découverte une couleur très à la mode, mais il a été depuis complétement détrôné par l'avénement des violets d'une plus grande beauté.

Hoffman trouva, bientot après, la constitution de la rosalinine et démontra le fait important qu'on peut remplacer dans la rosalinine quelques atomes d'hydrogène par des radicaux tels que l'éthyle et le méthyle, et qu'on peut obtenir différentes nuances de violet en remplaçant un, deux ou trois atomes d'hydrogène par ces radicaux. Ainsi l'on a les :

Monométhyl-rosaniline.........	$C^{20}H^{18}(CH^{5})Az^{5}$
Diméthyl-rosaniline............	$C^{20}H^{17}(CH^{3})^{2}Az^{3}$
Triméthyl-rosaniline...........	$C^{20}H^{16}(CH^{3})^{3}Az^{3}$

Les sels de ces composés par substitution sont le violet qui passe de la couleur rouge dans le dérivé monométhyl à la couleur bleue dans le triméthyl. Les nombreuses nuances intermédiaires sont, sans aucun doute, des mélanges de diverses proportions des trois. On les produit en chauffant sous pression, dans des vases en fer émaillés, un mélange formé de rosaniline, d'une solution alcoolique de potasse caustique ou de soude, et d'iodide de méthyle ou d'éthyle, ou d'un composé des deux, suivant la nuance qu'on veut obtenir.

Ces couleurs sont maintenant connues du teinturier sous le nom de violets Hofmann ; depuis leur découverte, elles ont été parfaitement accueillies par le public, et sont fort estimées pour les magnifiques et brillantes teintes qu'elles donnent à la laine.

Ces violets sont fabriqués dans l'établissement de MM. Brooke, Simpson et Spiller qui ont bien voulu mettre à ma disposition les échantillons que vous avez devant les yeux.

Une autre série de violets, appelés violets de Paris, ayant la même composition que ceux d'Hoffman, ont été obtenus par un procédé découvert par Lauth. Ce procédé a été considérablement perfectionné par Poirrier, de Saint-Denis, qui fabrique actuellement ces produits et qui m'a gracieusement envoyé les spécimens qui sont devant vous,

Dans la fabrication des violets de Paris, le radical substituant est introduit dans l'aniline et non dans la rosaniline, comme dans le cas des violets d'Hofmann. Le méthyl-aniline $C^{6}H^{6}(CH^{3})Az$ et le méthyl-toluidine, $C^{7}H^{8}(CH^{3})Az$, formés à la fois de l'aniline commerciale, sont ensuite traités par le tétrachlorure d'étain qui les convertit en méthyl-rosaniline comme il suit :

$$\underbrace{C^{6}H^{6}(CH^{3})Az}_{\text{Méthyl-aniline}} + \underbrace{2\,C^{7}H^{8}(CH^{3})Az}_{\text{Méthyl-toluidine.}} = \underbrace{C^{20}H^{16}(CH^{3})^{3}Az}_{\text{Triméthyl-rosaniline.}} + 3H^{2}$$

On connaît sur la place beaucoup d'autres violets d'aniline, mais les deux sortes que je viens de décrire sont celles qui sont le plus généralement employées par les teinturiers.

On teint les articles de laine avec ces violets de la même manière qu'avec les rouges d'ani-

line. Les matières à teindre, parfaitement lavées, sont introduites dans le bain à la température d'environ 55° centigrades et bien brassées ; on chauffe graduellement le bain jusque près du point d'ébullition. On met le colorant en deux ou trois fois. Pour les nuances plus bleues des violets, on a reconnu qu'il était avantageux d'aciduler légèrement le bain avec de l'acide sulfurique, qui a une tendance à développer la couleur bleue.

Les violets sont les acétates ou les hydrochlorates des méthyl ou éthyl-rosanilines, et sont par conséquent des sels ordinaires. Ils constituent des couleurs substantives pour la laine, car ils n'exigent aucune espèce de mordant; leur affinité pour la laine est très-grande, mais ils n'ont pas le caractère permanent d'une couleur solide.

Pour teindre les nuances plus chargées, il convient d'ajouter au bain, pour 100 livres de matière laineuse, 4 livres d'alun et 10 livres de sulfate de soude, afin d'empêcher la teinture de se faire trop rapidement.

BLEUS D'ANILINE

Ces belles couleurs sont les produits dérivés par substitution de la rosaniline, et le radical substituant est le phényle. Ce sont, en majeure partie, des sels de triphényl-rosaniline.

$$C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3$$

Pour les former, on chauffe un mélange de magenta et d'aniline, puis on purifie le produit brut. Ces bleus demandent à être dissous dans l'alcool, ce qui est un inconvénient.

En 1862, M. Nicholson fit usage d'acide sulfurique dans la préparation de ces bleus, et procéda de la même façon que dans la préparation de l'acide sulfindigotique. La couleur connue sous le nom de *bleu Nicholson* est le sel de sodium de l'un de ces acides; le sel de sodium est soluble dans l'eau, l'acide est insoluble. Le sel de sodium est le triphényl-rosaniline monosulfonate. Il convient parfaitement pour les opérations du teinturier en laine, et ses couleurs sont parfaitement solides et permanentes.

La teinture des laines se pratique de la manière suivante : — On fait une solution de la couleur dans l'eau bouillante et on l'ajoute au bain de teinture que l'on rend alcalin avec du silicate de soude ou du borax. L'acide transforme le sel soluble de sodium, qui a une teinte gris bleuté, en un acide insoluble qui est bleu. Si les articles à teindre doivent être conformes à un modèle, on retire de temps en temps du bain un morceau de la pièce à teindre, et on le met, après l'avoir lavé, dans le bain acide. On ajoute du colorant au bain alcalin s'il en est besoin, et l'on continue l'opération de teinture.

VERTS D'ANILINE

Les teinturiers emploient plusieurs sortes de verts, mais la couleur vert iodine est, je crois, celle qui est préférée. C'est un diméthyliodide du violet dérivé du triméthyl-rosaniline.

$$C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3,(CH^3I)^2 \quad + \quad OH^2$$

La teinture avec le vert iodine est faite dans un bain de silicate de soude, comme avec les bleus alcalins; la couleur est ensuite développée dans l'acide, ou, mieux encore, dans l'esprit d'étain, qui donne une couleur plus solide.

On arrive souvent à produire la nuance convenable du vert en ajoutant au bain une quantité suffisante d'acide picrique.

JAUNE D'ANILINE ET ACIDE PICRIQUE

Le jaune d'aniline est un résidu de la fabrication du magenta; c'est le sel d'une base appelée *chrysaniline*. La couleur est souvent désignée sous le nom de *phosphine*. Il existe aussi d'autres jaunes sur le marché. Les opérations de teinture n'ont rien de difficile, et l'on améliore certaines couleurs jaunes en ajoutant au bain de l'acide tartrique ou du tartre.

L'acide picrique s'obtient en traitant l'acide phénique, phénol ou acide carbolique, par l'acide nitrique concentré. C'est un produit par substitution dans lequel le groupe ou radical AzO^2 prend la place de l'hydrogène. Sa formation est expliquée par l'équation suivante

$$\underbrace{C^6H^5,HO}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{3HAzO^6}_{\text{Acide nitrique.}} = \underbrace{C^6H^2(AzO^2)^3,HO}_{\text{Acide picrique.}} + 3OH^2$$

L'acide donne à la laine un jaune brillant, avec une légère teinte verte qui est un défaut. Il est beaucoup employé pour produire des verts avec les extraits d'indigo, et pour modifier les nuances des rouges et des bruns. Dans le fait, il joue, avec les couleurs d'aniline, le même rôle que les bois jaunes jouent avec les bois rouges, en modifiant leurs nuances.

La teinture de la laine avec l'acide picrique n'offre aucune difficulté. Le colorant est complétement soluble dans l'eau. Il est avantageux d'aciduler le bain avec de l'acide sulfurique.

BRUNS D'ANILINE. — BRUN BISMARK

Ces couleurs constituent une série excessivement utile. Elles teignent facilement la laine et l'on peut aisément pousser leurs nuances au rouge par l'emploi du magenta; au jaune par l'acide picrique, les graines de Perse, ou le curcuma; et au bleu par l'extrait d'indigo.

On connaît plusieurs moyens de préparer ces bruns; l'une de ces couleurs plus généralement employée se prépare en agissant sur le dinitro-benzol avec de l'étain granulé et de l'acide hydrochlorique, ce qui produit du phénylène diamine, que l'on traite ensuite par un nitrite alcalin.

On prépare la couleur en solution pour les opérations de teinture, en la faisant dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et en étendant avec de l'eau bouillante. La teinture se trouve alors prête et peut être employée.

NOIR D'ANILINE

Par l'emploi d'agents oxydants très-énergiques, tels que le chlorate potassique associé à un sel de cuivre ou de vanadium, les sels d'aniline sont convertis en une couleur noire intense qui a été appliquée, avec succès, dans l'impression des calicots, mais qui ne l'a pas été aussi heureusement, je crois, jusqu'à présent, dans la teinture de la laine, pour laquelle ce colorant a moins d'affinité que pour la matière végétale. La couleur, inaltérable par le savon, l'acide ou l'alcali, convient, conséquemment, très-bien dans la fabrication de certaines étoffes, mélangées de coton et de laine, et pour lesquelles il est indispensable que la teinture du coton soit solide et ne coule pas au nettoyage. Le noir d'aniline semble remplir admirablement ces conditions. Les recherches de M. Samuel Mellor, de Patriroft, ont démontré que les difficultés éprouvées dans l'usage du noir d'aniline comme teinture du coton peuvent être, en grande partie, surmontées en employant les substances dans les proportions suivantes, et en séchant à une chaleur sèche de 140 degrés.

Hydrochlorate d'aniline....	16 onces	($170^{gr}.03$)
Chlorate de soude........	8 —	($85^{gr}.015$)
Chlorure de vanadium.....	16 grains	($1^{gr}.036$)

On fait dissoudre le tout dans de l'eau de manière à former une solution de 1 gallon ($4^l.54$). On peut se servir de cuivre au lieu du sel de vanadium, mais il en faut alors une plus grande quantité. Le coton est trempé dans ce mélange pendant une heure, retiré et séché à la température indiquée ci-dessus.

Les difficultés qu'il faut vaincre dans l'emploi du noir d'aniline comme teinture sont la tendance de la couleur à devenir verte, et celle du tissu à perdre sa force.

Le noir d'aniline, se séparant en cela de toutes les autres couleurs d'aniline, n'a qu'une très-faible affinité pour la laine; il n'est donc pas probable qu'il trouve son emploi dans la teinture de cette matière filamenteuse.

TEINTURE DES TISSUS MÉLANGÉS DE COTON ET DE LAINE

Bleus.

Teindre premièrement la laine avec un bleu alcalin, de la façon ordinaire, au silicate

de soude, en ayant soin qu'elle ait seulement une nuance un peu plus claire que le modèle, parce qu'elle prend ensuite, dans la teinture du coton, un léger supplément de couleur. La laine une fois teinte, la laver, en développer la couleur dans l'acide et la laver de nouveau. Puis, teindre le coton avec du bleu monté jusqu'à la nuance voulue, en ajoutant pour cela la quantité de colorant qui sera nécessaire. Une solution d'alun doit être ajoutée à la teinture du coton. On teint le coton dans un bain froid.

Lorsqu'on se sert des autres couleurs d'aniline; après que la laine a été teinte de la manière ordinaire, en prenant la précaution de rester un peu au-dessous de la nuance, pour les raisons indiquées à propos des bleus, on prépare le coton à recevoir la teinture en le lavant à sa sortie du bain au bois de teinture, en trempant ensuite la matière dans la liqueur de sumac, et puis dans une solution d'oxymuriate d'étain, d'environ 3° Tw (1°.6 Baumé), pendant une heure. Le coton ainsi préparé peut être teint jusqu'à la nuance, à froid, avec la même teinture que celle dont on s'est servi pour la laine. C'est ainsi qu'on peut appliquer sur les articles mélangés le magenta, les violets Hofman et de Paris, et les verts iodine.

On emploie fréquemment les couleurs d'aniline comme montants d'autres couleurs qui, bien que solides et résistantes, manquent de brillant.

Le temps ne me permet pas de m'étendre plus longuement sur l'application industrielle de ces couleurs extraordinaires qui, depuis leur introduction, datant juste de vingt ans, ont complétement révolutionné l'art de la teinture dans une branche de ses opérations. Ces couleurs forment une série à part de substances tinctoriales, qui permet au teinturier d'obtenir toutes les nuances colorées produites auparavant par d'autres agents; et, malgré leur manque de solidité et de permanence, elles donnent une telle facilité de satisfaire à tous les goûts du public, qu'elles tiendront toujours une place importante dans toutes les teintureries.

. . . .

En terminant, le professeur exprime le regret que les principes de l'art du teinturier soient si négligés en Angleterre, et que les manufacturiers en articles de laines aient laissé depuis si longtemps cette branche très-importante de leur fabrication entre les mains d'hommes routiniers qui ne connaissent que la pratique pure. Ce n'est pas à dire, pour cela, que certains de ces habiles artisans n'aient, par l'expérience et les tours de main, porté cette industrie à une grande perfection, mais il est temps d'ouvrir les yeux et de reconnaître que, dans cet âge scientifique, il n'est pas plus possible de lutter contre ceux qui travaillent d'après les principes de la science que de faire la guerre, avec les armes d'autrefois, contre un ennemi qui combat avec les armes modernes de précision. Il conseille donc aux manufacturiers de créer des bibliothèques et des laboratoires dans leurs usines, d'y réunir des jeunes gens auxquels on enseignera la chimie et les diverses opérations de l'art du teinturier, d'encourager les efforts que fait dans ce but la Société des arts, de façon à former plus tard une légion de praticiens capables de comprendre, de modifier les procédés actuellement employés et d'en imaginer de nouveaux.

Ces observations et ces conseils du professeur anglais, ne pourrait-on pas les recommander également aux teinturiers de notre pays?

Amalgame de cuivre adhérent au verre (1).

20 à 30 parties de cuivre réduit par l'hydrogène, ou obtenu par précipitation de son sulfate par le zinc, sont mises en pâte avec de l'acide sulfurique. On ajoute 79 parties de mercure et l'on triture vivement; après quoi l'acide est enlevé par des lavages à l'eau bouillante et le mélange abandonné au refroidissement. Au bout de dix à douze heures, l'amalgame a pris une consistance assez dure pour recevoir un beau poli et rayer l'or. Cet amalgame devient plastique quand on le chauffe.

---

(1) *Americ. Gas-Light Journ.*

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 15 janvier. — L'élection de M. Ph. Van Tieghem étant approuvée, M. le Président invite le nouvel élu à prendre place dans la section des Graminées, ce que s'empresse de faire l'heureux investigateur des Champignons.

— Exploration de la Grande-Syrte; par M. E. Mouchez, suite de la relation de son voyage. Le mois d'août, dit-il, fut consacré à lever les côtes du golfe de la Grande-Syrte. Tout ce pays a l'aspect le plus triste et le plus désolé qu'on puisse imaginer; sur une étendue de 120 lieues de côtes basses et uniformément composées de dunes de sable d'une désespérante monotonie, on ne voit ni un seul arbre ni une seule maison : c'est le désert dans toute sa triste et sauvage nudité. On ne trouve aucun port, ni abri, où puisse se réfugier un navire entraîné par une tempête de nord ou nord-ouest. Le gouvernement turc est absolument impuissant à faire la police de ses vastes territoires. Toutes ces circonstances, jointes aux écueils qu'on rencontre souvent près de terre, justifient amplement la détestable opération de la Grande-Syrte auprès des navigateurs de tous les temps.

Pendant le mois de septembre, nous levons les deux plans des baies de Tripoli et de Tunis, dont les anciennes cartes n'étaient pas jugées assez exactes relativement aux indications des profondeurs de la mer.

En octobre, nous rentrons à Alger pour le ravitaillement du *Castor*. Le mois de novembre devait être employé à établir un petit observatoire à Tunis, et à y faire les observations nécessaires pour relier par le télégraphe la longitude de cette ville au réseau géodésique algérien, et, par suite, au méridien de Paris.

Pendant cette campagne de onze mois, nous avons donc levé les golfes des deux Syrtes, sur une étendue de 250 lieues, avec une précision plus que suffisante pour tous les besoins de la navigation. Il ne doit pas exister d'erreur de plus de $^1/_3$ à $^1/_2$ mille sur les parties les plus douteuses de cette côte, où nous avons corrigé des erreurs s'élevant jusqu'à 8 ou 10 milles. Nous avons, en outre, levé les plans particuliers de toutes les localités offrant quelque intérêt.

M. Mouchez fait part ensuite des objets d'histoire naturelle qu'il a pu recueillir dans ces lieux si rarement visités; il en a fait une caisse qu'il a remise au Muséum d'histoire naturelle.

— Note sur la question de la nature et de la contagion de la maladie dite *fièvre typhoïde;* par M. Bouillaud. — L'auteur expose ses idées sur la fièvre typhoïde et sur ce qu'il faut entendre par la contagion de cette maladie. — Suivant le savant praticien, il importe de distinguer deux éléments dans la fièvre typhoïde : l'élément fièvre et l'élément typhoïde ou putride. Ce dernier est contagieux, tandis que l'autre ne l'est pas.

On donne le nom de *contagion* des maladies à leur transmission *intégrale*, par *contact immédiat* ou *médiat*, des sujets qui en sont atteints à des sujets sains. Elles sont appelées *contagieuses*, et l'on doit donner le nom de *contagients* aux agents qui les engendrent. Ces maladies se rencontrent chez l'homme, les animaux et les végétaux. Leurs espèces sont très-nombreuses, et chacune d'elles ne peut produire que son espèce ou son semblable.

Le contact immédiat ou médiat en est la condition essentielle. L'*inoculation*, l'injection dans le sang, rentrent, jusqu'à un certain point, dans cette condition, puisque leur but est de mettre en contact les contagients avec certaines parties liquides ou solides de l'organisme vivant.

La variole, la rougeole et la scarlatine peuvent être citées comme des modèles des maladies fébriles contagieuses.

L'espèce de contagion à laquelle a été assigné le nom de *miasmatique* comprend ce qu'on a appelé *fièvre* ou *affection typhoïde.*

La division de la fièvre continue en simple ou non putride et en fièvre putride ne paraît pas avoir été formellement établie avant Galien. Il avait désigné sous le nom de *synochus*

imputris la première espèce, et sous celui de *synochus putris* la seconde. Dans le langage médical français, le *synochus imputris* porte le nom de *fièvre continue inflammatoire*, exempte de toute complication (angiocardite de Bouillaud), et le *synochus putris* porte celui de *fièvre continue, compliquée d'un état* ou *élément putride.*

C'est, bien entendu, à ce dernier état seul que peut s'appliquer l'idée de contagion décrite plus haut.

M. Bouillaud examine ensuite si la fièvre ou affection typhoïde est contagieuse d'individu malade à individu sain. Cette dernière question est la plus importante, et, après avoir rappelé que Pinel, Andral, Louis, Chomel, ont déclaré la fièvre typhoïde non contagieuse, il termine ainsi : « Considérée dans l'organe où se trouve son élément essentiel, pathognomonique, à savoir l'intestin iléon, à une certaine période de son évolution, la maladie donne naissance à un foyer de septicité. Comme tout autre foyer de septicité, il est *contagieux* ou *contagient*, en ce sens qu'il fournit des principes propres à transmettre ou à communiquer le travail dont il est lui-même le siége.

Maintenant, de ce que la fièvre ou affection typhoïde n'est pas comme la variole, à laquelle on l'a comparée, contagieuse d'individu malade à individu sain, s'ensuit-il que le sujet malade n'exerce aucune influence septique sur le sujet qui l'approche? Mais nous avons précisément dit le contraire, puisque nous avons dit et répété que toute personne affectée d'une fièvre ou affection typhoïde constitue elle-même un foyer septique vivant incapable, à lui seul, de la reproduire intégralement à un sujet sain. Nous ajouterons volontiers que si quelques centaines de pareilles personnes étaient *encombrées* dans l'endroit le plus sain, en même temps que d'autres personnes parfaitement saines, elles engendreraient chez celles-ci un typhus proprement dit, à savoir un état septique de tout l'organisme et particulièrement de la masse sanguine. Mais ce ne serait plus là une fièvre ou affection typhoïde proprement dite, à savoir une lésion des plaques de Peyer, une entéro-mésentérite, ayant amené à sa suite un foyer de septicité locale, qui devient ensuite la source d'une septicité générale, et particulièrement d'une septicémie.

— M. Pasteur demande la permission de faire remarquer, en ayant recours à des observations qui lui sont personnelles, que les maladies les plus contagieuses et les plus infectieuses peuvent ne pas être considérées comme telles par des hommes éminents, tant que les causes de ces maladies sont inconnues. C'est ainsi que, en 1862, M. de Quatrefages, délégué de l'Académie (à cette époque, il n'était pas encore académicien), concluait de ses observations que la maladie des vers à soie était épidémique, et n'était ni contagieuse, ni infectieuse. « J'ai démontré, au contraire, dit M. Pasteur, que la pébrine et la flacherie constituent une maladie tout à la fois contagieuse et infectieuse au plus haut degré, et nullement épidémique dans le sens qu'on donnait à cette expression. Il devint bientôt facile d'élever et de maintenir sains des vers issus de graines saines, dans les départements de grande culture qui passaient pour les plus infectés.

Il en sera de même de la fièvre typhoïde. La connaissance de sa cause rendra compte de la facilité avec laquelle elle se propage dans certaines circonstances, et de la difficulté de sa contagion dans d'autres. Nul doute également que la connaissance de cette cause ne nous éclaire pleinement sur les moyens préventifs de cette terrible affection. C'est déjà l'opinion fortement motivée de divers médecins, de William Budd principalement, et de M. Gueneau de Mussy, dont j'ai eu l'honneur de présenter un récent opuscule sur ce sujet à l'Académie. »

M. de Quatrefages répond qu'il ne s'attendait pas à ce que ses études sur les vers à soie fussent mises en cause à propos de la fièvre typhoïde. Mais, puisqu'on l'interpelle, il est obligé de déclarer qu'il n'admet pas du tout que M. Pasteur ait trouvé la véritable cause de la maladie des vers à soie.

« Je crois, dit-il, que M. Pasteur s'abuse ici. Je n'ai pas voulu entamer un débat sur ce point quand nos départements séricicoles étaient envahis par la maladie. Comme nous différions d'opinions complétement au point de vue scientifique, tout en nous accordant très-bien au point de vue pratique, il ne fallait pas décourager les populations et porter chez elles l'indécision.

Aujourd'hui, les temps sont changés, et je suis tout disposé à accepter le débat; mais je

déclare à M. Pasteur que je le veux entier, complet, poussé à fond : je ne me contenterais pas d'une discussion évasive. »

Le débat n'aura pas lieu, M. Pasteur ayant retiré de sa Note le nom de M. de Quatrefages, tout en laissant entières les observations que nous reproduisons plus haut, et M. de Quatrefages ayant dès lors supprimé sa réponse que nous maintenons.

— M. Chevreul, à la suite de M. Pasteur et répondant à M. Bouillaud, se livre à une longue discussion sur la nature des ferments et sur la fermentation. M. Chevreul, se proposant de la développer, a retiré sa Note des *Comptes-rendus* et la renvoie à une autre séance.

— Étude spectroscopique de la nouvelle étoile signalée par M. Schmidt.

— Sur l'application de la photographie à l'observation du passage de Vénus. Note de M. A. Angot.

— Expériences sur la coagulation de la fibrine; par M. A. Schmidt. — L'auteur, qui, depuis plusieurs années déjà, se livre à l'étude de cette explication restée insoluble jusqu'à ce jour, demande avec instance à l'Académie de s'occuper de son Mémoire. Il communique de nouveaux faits qui viennent confirmer ce qu'il a annoncé dans la précédente séance.

« La coagulation de la fibrine consiste essentiellement dans un processus de fermentation; des substances albuminoïdes, précédemment solubles, se convertissent, sous l'action d'un ferment spécifique et en présence d'une faible quantité de sels neutres des métaux alcalins, en corps insolubles. Les deux substances sont le substratum de cette fermentation. Quant au ferment, il ne préexiste pas; il se forme lorsque des liquides spontanément coagulables ont été soustraits à leurs conditions naturelles d'existence. Les lieux de formation de ce ferment sont les corpuscules blancs du sang, de la lymphe, du chyle et du pus, ainsi que les cellules renfermant le protoplasma. Le ferment n'existe pas dans l'organisme vivant : aussi les liquides n'y peuvent-ils se coaguler. Lorsque les liquides sortent de l'oganisme, le ferment se forme aussitôt et exerce sur eux son action qui finit au moment où la coagulation de la fibrine est achevée. Il se trouve alors rassemblé dans le sérum.

Pour obtenir du ferment pur, on emploie les procédés suivants : on coagule du sérum sanguin avec 15 ou 20 fois son volume d'alcool concentré; on ne filtre, afin de rendre les substances albuminoïdes aussi insolubles que possible, qu'après quatre semaines au plus tôt, et l'on sèche, à la température ordinaire, le caillot qui contient le ferment. Le caillot doit être pulvérisé, extrait au moyen de l'eau, et filtré. Le liquide filtré contient du ferment, des traces de sel et une faible quantité de substance fibrinoplastique non modifiée.

Si l'on vient à mélanger un liquide protoplastique avec une quantité quelconque de ce ferment en dissolution, on verra se produire la coagulation.

On obtient un excellent liquide proplastique en mélangeant, avec du sulfate de magnésie, du sang que l'on vient de retirer des vaisseaux d'un cheval. Lorsque les globules rouges sont tombés au fond du vase, on décante le plasma, et, après avoir séparé par le filtre les globules blancs, on obtient un liquide qui, manquant de ferment, ne se coagule pas.

Nous n'avons extrait de ce Mémoire compliqué que quelques faits; il est nécessaire de le lire attentivement en son entier. On le trouvera dans les *Comptes-rendus* des 8 et 15 janvier 1877. L'auteur ferait bien de le présenter à la Société de biologie, où il trouverait là des rapporteurs ardents et que la question intéresserait vivement.

— Deuxième Note relative aux effets produits par le Phylloxera sur les racines de divers cépages américains et indigènes; par M. Foex.

— Effets des sulfocarbonates dilués sur les vignes; par M. J. Maistre. — Avec de l'eau en grande quantité et du sulfocarbonate, on peut combattre la maladie. Depuis deux ans, l'auteur a fait faire à plusieurs de ses vignes des digues, afin de permettre aux eaux pluviales de mieux pénétrer dans le sol. Le résultat a paru avantageux, le sulfocarbonate a bonifié la vigne, *lui a fait plaisir*, comme dirait M. Dumas.

— Sur la détermination simultanée des constantes de l'aberration et de la parallaxe annuelles; par M. Ch. Trépied.

— Un Mémoire d'analyse; par M. Max. Marie.

— Les phénomènes du radiomètre expliqués à l'aide de la pyroélectricité; par M. W. Fonvielle.

— Sur un nouveau dérivé des matières albuminoïdes; par M. P. SCHUTZENBERGER. — Corps blanc mat, cristallisant en boules plus ou moins volumineuses. Sa formule est $C^7H^{11}A$.

— Sur les propriétés optiques de la mannite; par MM. A. MUNTZ et E. AUBIN.

— Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques; par M. A. ÉTARD.

— Étude chimique du gui; par MM. H. GRANDEAU et A. BOUTON.

— Sur la recherche de la fuchsine, et autres matières colorantes analogues, dans les vins; par A. BÉCHAMP.

— Sur le cheminement du plasma au travers des membranes vivantes non perforées: par M. MAX. CORNU.

— Sur l'hiver de 1877. Note de M. E. RENOU. — On peut éprouver accidentellement toutes les températures entre 5 et 16 degrés environ, dans toutes les saisons, sous le climat de Paris.

Séance du 22 janvier. — Crâniologie des races négrito et négrito-papoue; par MM. DE QUATREFAGES et HAMY. — M. de Quatrefages présente en son nom et en celui de son collaborateur la 5e livraison de leurs *Crania ethnica.*

— Mémoire sur les actions électrocapillaires; par M. BECQUEREL.

— Recherches sur les eugénols substitués; par M. AUG. CAHOURS. — Dans un travail sur l'eugénol, publié dans les *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LII, l'auteur a fait connaître un composé désigné par lui sous le nom d'*eugénéthyle*, qu'il serait plus convenable, d'après lui, d'appeler *étyleugénol.*

D'après les travaux publiés dans ces dernières années sur l'eugénol, cette substance rentrerait dans la série du benzol.

Les travaux de MM. Grœbe, Borgemann, Tiemann et Wasermann ont en outre établi que, par une oxydation ménagée de ces corps, on pouvait les transformer en des composés se rattachant à l'acide protocatéchique, dans lequel 2 molécules d'hydrogène seraient remplacées par 2 molécules de méthyle ou par 1 molécule de méthyle et d'éthyle, ce qui en ferait les acides *diméthyt* ou *méthyléthyl protocatéchique.*

Afin d'obtenir la série des eugénols résultant de la substitution des divers homologues de l'éthyle à l'hydrogène de l'eugénol normal, l'auteur a fait agir en vases clos les iodures des divers radicaux alcooliques sur l'engénol potassé en présence d'une petite quantité d'alcool. Il a pu, de la sorte, se procurer les différents homologues supérieurs de l'éthyleugénol dont il a étudié dans son Mémoire les propriétés. Les homologues étudiés sont le propyleugénol, l'isopropyleugénol, le butyleugénol, l'amyleugénol, l'hexyleugénol, l'allyleugénol, le benzyleugénol, l'éthylène eugénol.

— Formation contemporaine de zéolithes, sous l'influence de sources thermales, aux environs d'Oran (Algérie); par M. DAUBRÉE.

— De la structure des coquilles calcaires des œufs et des caractères que l'on peut en tirer; par M. P. GERVAIS.

— Observations des éclipses des satellites de Jupiter faites à l'observatoire de Toulouse. Note de M. F. TISSERAND.

— Sur l'avantage qu'il y aurait à remplacer la quinine par la cinchonidine (1) dans le traitement des fièvres intermittentes. Note de M. WEDDELL. — La réputation de la quinine comme fébrifuge est si bien établie qu'il ne peut être question de lui porter ici la moindre atteinte. Des faits positifs ayant cependant mis hors de doute que d'autres alcaloïdes du quinquina jouissent à un degré équivalent ou presque équivalent des mêmes propriétés, il ne sera pas inutile d'appeler à nouveau l'attention sur ces produits. Les détails qui vont suivre sont puisés dans l'ouvrage de l'éminent quinologiste anglais J. Eliot Howard :

En vue d'utiliser les alcaloïdes qui accompagnent certaines espèces de *cinchonas*, le gouvernement des Indes anglaises nomma plusieurs Commissions chargées d'étudier cette question, et bientôt après la Commission de Madras publia un premier rapport, dans lequel il est rendu

(1) La cinchonidine, qu'il ne faut pas confondre avec la cinchonine, a été découverte par M. Pasteur, vers 1853.

compte des résultats fournis par l'emploi de la cinchonine, de la cinchonidine et de la quinidine dans le traitement de 1145 cas de fièvres intermittentes, appartenant la plupart au type quotidien. Ces résultats, les voici. Sur les 1145 malades traités :

410	ayant pris de la cinchonine.............	400	ont été guéris
359	— de la cinchonidine...........	346	—
376	— de la quinidine...............	365	—
1145		1111	

La conclusion tirée de ces expériences, par les commissaires de Madras, fut que les effets thérapeutiques des trois alcaloïdes employés, et administrés à doses variables, ne différaient pas ou différaient à peine de ceux qu'eût produits la quinine. Il semblait dès lors qu'il fût indifférent que l'on fît choix, pour remplacer la quinine, dans l'usage ordinaire, soit de l'une, soit de l'autre de ces substances. Au point de vue de l'économie, le gouvernement des Indes donna la préférence à la cinchonidine. Tout, en effet, porte à croire que le prix actuel de cet alcalaloïde ne subira aucune augmentation avec le temps, les arbres qui le fournissent le plus abondamment existant encore à profusion dans les forêts de l'Amérique, et l'espèce la plus rustique des plantations de l'Inde, le *Cinchona succirubra*, étant également une espèce riche en cinchonidine : ce qui revient à dire que l'on peut compter dès aujourd'hui sur un approvisionnement presque illimité de ce produit.

Je rappellerai ici que plusieurs des médecins qui ont expérimenté la cinchonidine ont pu constater que certains estomacs la tolèrent plus facilement que la quinine. Il me serait facile, pour mon compte, de citer un certain nombre de cas de fièvre intermittente, traités vainement par la quinine, et dans lesquels le sulfate de cinchonidine a produit un soulagement immédiat; dans ces cas, la non-réussite de la quinine était indubitablement due à l'intolérance de l'estomac pour le sulfate de quinine. On a dit aussi que les malades n'éprouvaient pas, avec la cinchonidine, les bourdonnements d'oreilles dont ils souffrent si souvent sous l'influence de la quinine, mais il y a là quelque exagération; il n'en est pas moins vrai que la cinchonidine ne donne lieu, en général, à ce malaise que lorsque la dose administrée dépasse notablement la moyenne, qui est de 30 à 40 centigrammes.

De ce qui précède on peut inférer : 1° que les préjugés de beaucoup de médecins contre l'emploi des alcaloïdes du quinquina, autres que la quinine, n'ont aujourd'hui aucune raison d'être; et 2° qu'il y aurait un avantage incontestable, au point de vue économique, à employer la cinchonine et la cinchonidine dans la plupart des cas où jusqu'ici on ne s'est servi que de la quinine. J'ajouterai, et c'est par là que je terminerai cette Note, que non-seulement le gouvernement des Indes anglaises a déjà largement approvisionné ses pharmacies de cinchonidine (1), mais que, dans les grands hôpitaux de Londres, la cinchonidine fait également une concurrence heureuse à la quinine son aînée.

— L'Académie, chargée de présenter deux candidats à M. le Ministre de l'instruction publique pour remplacer M. Charles Deville au Collége de France, désigne en première ligne :

MM.	Fouqué, par........................	40 suffrages.
	Fuchs, par.........................	3 —

en seconde ligne :

M.	Fuchs, par........................	38 suffrages.

Il y a quatre billets blancs. — Pure paresse de quelques académiciens qui ne voient pas d'intérêt dans ce second scrutin.

— Sur la transmission des excitations dans les nerfs de sensibilité. Note de M. P. Bert. — « Il est extrêmement probable, comme l'enseignait M. Vulpian, que les nerfs sont de simples conducteurs qui ne se différencient que par leur fonctionnement, lequel dépend des appareils qui se trouvent à leurs deux extrémités : cellule nerveuse motrice et fibre musculaire

(1) Dans ces circonstances il serait préférable, pour maintenir la balance, de permettre le mélange des trois alcaloïdes avec la quinine, car sans cela l'alcaloïde préféré augmentera de prix. Dr Q.

pour les nerfs de mouvement, cellule nerveuse réceptrice et terminaison impressionnable pour les nerfs de sensibilité.

— M. P. de Pietra-Santa donne lecture d'un Mémoire portant pour titre : *Contribution à l'étude de l'épidémie régnante de fièvre typhoïde à Paris et dans vingt et une capitales ou villes principales de l'Europe.*

— Sur la communication qui a dû exister aux époques historiques entre les chotts de la Tunisie et la Méditerranée. Note de M. E. Roudaire.

— Sur la capacité de saturation de l'acide manganeux. Note de M. Al. Gorgeu, présentée par M. P. Thenard.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un Mémoire de M. C. W. Borchardt sur la moyenne arithmético-géométrique entre quatre éléments.

— Sur les normales que l'on peut mener d'un point donné à une conique; par M. Laguerre.

— Note relative à un appareil manométrique, à propos d'une communication récente de M. Cailletet; par MM. Mignon et Rouart.

— Action de la chaleur sur la quercite; par M. Prunier.

— Sur les caractères des décharges électriques de la torpille; par M. Marey.

— Sur le retour de la contractilité dans un muscle où cette propriété a disparu sous l'influence de courants d'induction énergiques; par M. G. Carlet.

— Sur la nidification de l'*Aye-Aye;* par MM. Alph. Milne-Edwards et A. Grandidier.

— De la modification des enveloppes florales des graminées suivant le sexe de leurs fleurs; par M. Eug. Fournier.

— Nouvelle Note sur la théorie de la ventilation; par M. de Chaumont.

— Sur les propriétés physiologiques et thérapeutiques de la glycérine. Note de M. A. Catillon, présentée par M. Vulpian. Ce Mémoire, très-bien fait et très-complet, sera le *vademecum* de l'emploi de la glycérine en thérapeutique. Nous allons le résumer dans ses points les plus utiles :

1° La glycérine, à faible dose, exerce une action favorable sur la nutrition. Il en résulte une combustion moindre des matières grasses de l'organisme, ce qui, déjà présumé par Schultze pour expliquer l'action de la glycérine dans le diabète, est mis en évidence par l'augmentation du tissu adipeux.

2° La glycérine favorise l'assimilation en excitant l'appétit et en régularisant les fonctions digestives.

3° La glycérine possède des propriétés laxatives manifestes. Une dose de 15 à 30 grammes, par ingestion stomacale, chez un adulte, provoque une selle facile et molle, quelquefois deux. L'effet laxatif n'augmente pas avec les doses élevées, administrées tout d'un coup.

4° A doses très-considérables, la glycérine, introduite dans l'estomac, peut agir de deux façons complétement différentes, suivant qu'elle est ingérée brusquement, ou bien suivant qu'elle est ingérée par fractions. Dans le premier cas, on se rapproche des conditions de la méthode hypodermique, et, lorsqu'on atteint la proportion de 15 grammes par kilogramme de poids du corps, on peut voir se développer des accidents, et l'on trouve alors des lésions comparables à celles de l'alcoolisme aigu. Dans le second cas, au contraire, il ne se manifeste d'autre symptôme qu'une élévation de température. L'élimination se faisant avec une extrême rapidité, la dose peut être répétée chaque jour, pendant un temps très-long, dépassée et même doublée, à la seule condition de la faire prendre en plusieurs fois au lieu d'une. L'un des chiens mis en expérience a pris ainsi, pendant un mois, 500, 600, 700, jusqu'à 800 grammes, de glycérine par jour, sans éprouver le moindre malaise.

5° Il ressort des expériences de l'auteur que la dose rationnelle de glycérine est de 15 à 30 grammes par jour, si l'on veut utiliser ses propriétés reconstituantes et régulatrices des fonctions digestives; une dose de 40 à 60 grammes, prise en une fois, peut provoquer une légère excitation des reins et de la vessie. Si l'on voulait donner des doses plus fortes, comme

le fait le docteur Harnach, dans le traitement du diabète (180 à 160 grammes), il importerait de les fractionner pour qu'elles fussent supportées. Ces doses élevées ne me paraissent offrir aucun avantage, et elles provoquent des douleurs intestinales.

— Sur la fermentation de l'urine. Réponse à M. Pasteur ; par M. Ch. Bastian. — Au lieu de faire l'expérience que lui indiquait M. Pasteur, avec de la potasse fondue, le docteur Bastian préfère répéter ce qu'il avait dit précédemment, à savoir que M. Pasteur met trop de potasse, et que c'est là ce qui cause la non-stérilité de l'urine. Mais on peut mettre aussi peu de potasse que l'on veut, bien qu'en morceaux ayant été fondus, comme en se servant de la liqueur caustique bouillie. Pourquoi donc se refuser à opérer, comme l'a demandé M. Pasteur, et surtout pourquoi ne pas s'entendre avec lui pour répéter ensemble l'expérience? La connaissance de la vérité valait bien ce sacrifice. Nous ne contestons pas, tant s'en faut, la valeur de l'objection du docteur Bastian, quand il dit :

« 1° Il me paraît incroyable qu'un liquide aussi puissamment caustique que la solution de potasse que j'ai employée puisse contenir des germes vivants après qu'il a été chauffé à 100° centigrades; il est permis de demander, à celui qui affirme une telle possibilité, de le prouver.

2° La *liquor potassæ,* ajoutée *en quantité convenable* à l'urine, est aussi efficace après avoir été chauffée à 110° centigrades qu'à 100° centigrades.

3° La preuve manifeste que la *liquor potassæ*, chauffée à 100° centigrades, ne produit pas la fermentation dans de l'urine jusqu'alors stérile, en vertu des germes qu'elle renferme, consiste en ceci, que l'addition d'une ou deux gouttes seulement (lorsque bien plus serait nécessaire pour la neutralisation) laisse l'urine aussi stérile que si rien n'y avait été ajouté tandis que, si la *liquor patassæ* causait réellement la fermentation dans les cas ci-dessus (2°), en vertu des germes qu'elle contient, une ou deux gouttes suffiraient toujours pour infecter une quantité quelconque d'urine stérile. »

C'est parce que l'objection de M. Bastian a de la valeur qu'il n'aurait pas dû reculer à faire l'expérience demandée par son contradicteur, et au besoin lui demander d'opérer avec lui, tandis qu'il termine ainsi sa réponse qui ne ressemble qu'*à du dépit :*

« Une plus longue discussion entre M. Pasteur et moi est, ce me semble, assez inutile dans l'état actuel de la question. Aucun résultat ne peut être obtenu par des énonciations alternatives de résultats opposés, lorsque les mêmes procédés d'expérimentation ne sont pas employés. De mon côté, je suis parfaitement disposé à répéter, devant des témoins compétents, les résultats décrits ci-dessus, ou, à défaut d'une semblable épreuve, à attendre patiemment le verdict final d'autres investigateurs bien instruits, anglais ou étrangers, sur l'exactitude des faits que j'ai eu l'honneur d'annoncer à l'Académie. »

C'est ainsi qu'en partant il nous fait ses adieux.

Séance du 29 janvier. — Note sur la stabilité des voûtes ; par M. Résal.

— Recherches sur l'irisation du verre; par MM. Fremy et Clémandot. — Déjà dans un Mémoire précédent, sur l'aventurine de Venise, nous avons démontré qu'on pouvait obtenir un verre comparable à celui qui se fabrique en Italie, lorsqu'on fait réagir, à une température convenable, dans une masse vitreuse, du silicate de protoxyde de fer sur du silicate de cuivre : dans ce cas, le silicate de fer passe au maximum en opérant la réduction du silicate de cuivre et en produisant, dans le verre, ces cristaux métalliques et brillants qui caractérisent l'aventurine.

Aujourd'hui, c'est une autre question que nous avons abordée. Tout le monde sait que le verre, soumis à des influences qui opèrent lentement sa décomposition, se recouvre de lames minces qui produisent des phénomènes d'irisation très-remarquables.

Nous avons voulu reproduire d'une manière régulière *cette irisation du verre qui lui donne l'aspect de la perle ou de la nacre,* et surtout la rendre adhérente au verre. Nous avons résolu le problème d'une manière complète. Notre procédé consiste à soumettre le verre, sous

l'influence de la chaleur et de la pression, à l'action de l'eau contenant 15 pour 100 environ d'acide chlorhydrique.

Nous avons reconnu que plusieurs espèces de verre conviennent à cette opération, mais que d'autres ne s'y prêtent pas, et que la composition chimique du verre, les conditions du recuit et de la trempe, exercent de l'influence sur le phénomène.

Nos études sur l'irisation du verre ne nous paraissent pas seulement intéressantes au point de vue de la production d'une substance vitreuse présentant l'aspect de la nacre, mais nous pensons qu'elles peuvent aussi devenir utiles à la fabrication du verre.

En effet, si dans nos expériences nous recherchons des *verres irisables,* il ne faut pas oublier que, dans la fabrication ordinaire du verre, la facilité avec laquelle un verre peut s'iriser devient un défaut véritable.

Ainsi le verre à bouteille, destiné à contenir un liquide acide, comme le vin, ne doit pas s'iriser par l'action des acides; dans ce cas, il déterminerait rapidement l'altération du liquide organique.

En soumettant, comme dans nos essais sur l'irisation, les différents verres à l'action de l'acide chlorhydrique étendu agissant sous l'influence de la chaleur et de la pression, les fabricants pourront donc reconnaître la qualité du verre qu'ils produisent.

L'irisation devient alors une sorte de réactif donnant des indications utiles sur la résistance du verre à l'action des agents qui peuvent le décomposer.

C'est cette considération toute scientifique, applicable à la fabrication des verres d'optique et à celle des lentilles employées dans les instruments astronomiques, qui nous a fait penser que l'Académie prendrait quelque intérêt à notre communication.

— Rapport sur un Mémoire de M. Henri Becquerel, intitulé : *Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique;* par M. Fizeau, rapporteur. Le Mémoire très-remarquable du jeune physicien sera, sur la demande des commissaires, inséré dans le *Recueil des savants étrangers.*

— Sur une nouvelle disposition des tiges de paratonnerres; par M. Jarriant. — Les tiges des paratonnerres jusqu'à présent adoptées, et dont la longueur est généralement de 6 mètres, sont d'un poids de 120 kilogrammes, coûtent 300 francs, et pour les poser on est obligé de consolider le faîtage du toit sur lequel elles sont montées, pour qu'il ne ploie pas et résiste aux coups de vent qui peuvent les assaillir. L'auteur est parvenu à réduire ce poids à 20 kilogrammes seulement et le prix à 150 francs, en constituant les tiges avec quatre cornières de fer, disposées de façon à constituer une pyramide quadrangulaire, représentant d'ailleurs exactement la tige prescrite. Les cornières ont 16 millimètres de largeur, depuis la partie anguleuse jusqu'au vide laissé entre elles, et leur épaisseur est de 4 millimètres. Comme les décharges foudroyantes exigent, de la part des conducteurs, plutôt de la surface que de la masse pour s'écouler, l'auteur a pensé que, dans les conditions précédentes, les tiges des paratonnerres pourraient amplement suffire à ces décharges et présenter des avantages de légèreté que les tiges massives ne possèdent pas.

— Sur les effets produits par l'introduction de corps étrangers au carbone dans la préparation des charbons pour la lumière électrique; par M. Gauduin.

— Traitement des vignes phylloxérées par le sulfure de carbone fixé dans des matières pulvérulentes; par M. G. Fournet. — Je propose l'emploi du sulfure de carbone intimement mélangé avec l'huile lourde ou le coaltar, mais, au préalable, ramené à la forme d'une matière *pulvérulente.* Ce résultat est facile à obtenir avec des cendres de bois dites *vives,* avec de la terre végétale ou gazons calcinés et pulvérisés; enfin, avec du plâtre cuit en poudre. Avant d'employer le mélange ainsi préparé, il faut avoir soin d'ajouter des phosphates de chaux en poudre, du sulfate de fer, et surtout, dans le cas où l'on n'aurait pas à sa disposition des cendres de bois, du sulfate de potasse (100 kilogrammes par hectare).

Voici les doses recommandées pour 1 hectare) :

Sans amendements. — Sulfure de carbone coaltaré ($^1/_3$ contre $^2/_3$), 450 kilogrammes, gazons ou terre végétale calcinés et tamisés, 1,000 kilogrammes; plâtre cuit, en poudre, 400 kilogrammes; le tout estimé à 120 francs.

Avec amendements. — Sulfure de carbone, 450 kilogrammes; cendres vives de bois, de sarment de préférence; à défaut de cendres, il faut 100 kilogrammes de sulfate de potasse et 500 kilogrammes de terre cuite ou gazons calcinés, en poudre tamisée, 600 kilogrammes; phosphate de chaux en poudre, 300 kilogrammes; sulfate de fer pulvérisé, 150 kilogrammes; plâtre cuit, en poudre, 400 kilogrammes; le tout estimé à 162 francs.

Voici la méthode d'emploi :

Pour les vignes cultivées à bras, à la fin de février ou au commencement de mars, en donnant les façons d'aussi bonne heure que possible, on n'a qu'à appliquer à la volée, en approchant la main du sol, l'insecticide pulvérulent, et cela sur tout le vignoble, mais en procédant, *par petites surfaces,* devant chaque travailleur, et en prenant soin de le faire recouvrir de suite à la bêche, avec renversement de chaque motte de terre, par une façon énergique et soignée.

Quinze à vingt jours après, mais cette fois la moitié de la dose ci-dessus et sans amendement si on le juge convenable, même méthode et mêmes précautions d'épandage.

M. G. Fournet adresse, en outre, une Note relative à un insecte qui perfore les branches à fruits et les coursons de vignes.

— M. F. Carré adresse une Note relative aux charbons qu'il a préparés, dès 1868, pour la production de la lumière électrique.

— M. E.-J. Maumené adresse une « Note sur la nécessité d'abandonner l'aréomètre de Baumé et de le remplacer par le densimètre de Gay Lussac. » Pour rendre cette substitution plus facile, l'auteur joint à sa Note une double table numérique indiquant : 1° la transformation des degrés de Baumé en degrés densimétriques; 2° la correspondance des degrés centimétriques aux degrés Baumé.

— Sur la développée de l'ellipse; par M. Laguerre.

— Sur les deux théorèmes de M. Clebsch relatifs aux courbes quarrables par les fonctions elliptiques ou par les fonctions circulaires; par M. Max. Marie.

— Sur les surfaces réglées dont les génératrices font partie d'un complexe linéaire; par M. Picard.

— Recherches sur les spectres des métaux à la base des flammes; par M. Gouy. — On sait qu'une flamme produite par un mélange de gaz d'éclairage et d'air, en proportions convenables pour brûler sans le secours de l'air extérieur, a pour base un cône intérieur, à la surface duquel commence la combustion. Cette surface est brillante, de couleur bleue ou verte, et donne le spectre du carbone. Les expériences de l'auteur montrent que cette même surface donne un spectre très-différent de celui de la flamme dont elle forme la base, quand le mélange combustible tient en suspension des poussières salines.

— Sur la préparation des azotites alcalins; par M. A. Étard. — Indépendamment de la méthode théorique qui consiste dans la calcination pure et simple des azotates, méthode qui, pratiquement, n'est pas avantageuse, on connaît deux moyens de préparer les azotites alcalins : 1° par l'action directe des vapeurs nitreuses sur l'alcali; 2° par la décomposition de l'azotite de plomb au moyen du carbonate de sodium.

Ayant eu l'occasion de préparer une certaine quantité de ces sels, il m'a paru plus convenable d'opérer directement la réduction de l'azote alcalin au moyen des sulfites de potassium ou de sodium.

Molécules égales des deux sels desséchés préalablement sont mises dans un creuset et fondues au rouge. Dans ces conditions, le sulfite s'oxyde aux dépens de l'azotate et se transforme en sulfate

$$AzO^3K + SO^3K^2 = SO^4K^2 + AzO^2K.$$

Après refroidissement, la masse se pulvérise facilement et cède à l'alcool de l'azotite pur. Les azotites alcalins sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool; aussi suffit-il d'employer une faible quantité de ce dernier pour obtenir la séparation complète d'avec le sulfate formé.

On peut, par cette méthode, produire rapidement de grandes quantités de sels purs, et, si l'on venait à opérer sur une grande échelle, la séparation de l'azotite d'avec les sulfates pourrait se faire par différence de solubilité dans l'eau.

— Recherches sur la formation des eaux sulfureuses naturelles; par M. E. Planchud. —

D'après des expériences de l'auteur faites sur une eau minérale sulfureuse située à 6 kilomètres de Forcalquier, il croit pouvoir, d'expériences assez concluantes, poser les principes suivants :

1° Les eaux minérales sulfureuses doivent leur formation à la réduction de divers sulfates, se produisant sous l'influence d'êtres vivants, agissant à la manière des ferments; la sulfuration des eaux serait le résultat d'une fermentation. (Les matières organiques mortes ne suffisant pas pour produire cet effet.)

2° Il est possible que toute sulfuration d'eau ne doive pas être fatalement attribuée à des ferments : c'est à étudier, car de même que l'acide acétique, qui prend ordinairement naissance sous l'influence du *mycoderma aceti*, peut être produit par la mousse de platine, de même les sulfates peuvent être réduits sous diverses influences.

— Réponse à M. le docteur Bastian; par M. L. Pasteur. — M. le docteur Bastian, répondant à la Communication que j'ai faite le 8 janvier en collaboration avec M. Joubert, a adressé à l'Académie, lundi dernier, une longue Note où il s'est encore appliqué, suivant moi, à éluder le point vif du débat. Dans notre Communication du 8 janvier, il y avait un mot d'une signification capitale : c'était celui de *potasse pure*. Or, chose surprenante, dans la réponse de trois pages du docteur Bastian, il n'y a pas même une allusion à cette condition de pureté, qui était tout.

Je vais faire une nouvelle tentative pour ramener le savant Anglais à ce *criterium*, auquel il ne saurait échapper, quoi qu'il fasse.

La discussion a été soulevée par cette affirmation qui lui est propre : « Une solution de « potasse bouillie fait naître des bactéries à 50 degrés dans l'urine stérile, après qu'on l'a « ajoutée à celle-ci en quantité voulue pour la neutralisation exacte. » Le docteur Bastian a conclu qu'il avait découvert ainsi les conditions physico-chimiques de la génération spontanée de certaines bactéries.

Voici ma réponse au savant professeur d'anatomie pathologique de Londres :

« Je mets au défi le docteur Bastian d'obtenir, devant des juges compétents, le résultat que « je viens de rappeler, avec de l'urine stérile, à la seule condition que la solution qu'il « emploiera sera pure, c'est-à-dire faite avec de l'eau pure et de la potasse pure, l'une et « l'autre exemptes de matières organiques. Si le docteur Bastian veut se servir d'une solu- « tion de potasse impure, je l'autorise encore parfaitement à la prendre telle et quelconque, « dans la pharmacopée anglaise ou ailleurs, très-diluée ou concentrée, à la seule condition « que cette solution sera portée préalablement à 110 degrés pendant vingt minutes ou à « 130 degrés pendant cinq minutes. »

C'est assez clair, ce me semble, et M. Bastian me comprendra cette fois.

M. Bastian a compris et vient d'accepter le défi de M. Pasteur.

— Sur les germes des bactéries en suspension dans l'atmosphère et dans les eaux; par MM. Pasteur et Joubert. — La discussion pendante avec le docteur Bastian nous a déterminés à entreprendre un travail étendu au sujet des germes des organismes inférieurs que les eaux peuvent contenir; nous venons en présenter à l'Académie les premiers résultats.

1° Les germes de bactéries sont si nombreux dans certaines eaux, l'eau de la Seine par exemple, qu'une goutte de cette eau, prise en amont et à plus forte raison en aval de Paris, est toujours féconde et donne lieu à des développements de plusieurs espèces de bactéries, parmi lesquelles il en est dont les germes résistent à plus de 100 degrés à l'état humide, dans les milieux qui ne sont pas acides, et à 130 degrés pendant plusieurs minutes, dans l'air sec. Ces derniers germes sont identiques à ceux déjà étudiés dans le Mémoire précité de 1862, provenant des poussières de l'atmosphère, et qui avaient résisté à 100 degrés;

2° Les eaux distillées de nos laboratoires renferment toujours des germes, quoique en moindre nombre que les eaux ordinaires;

3° Les eaux distillées dans des vases absolument privés de germes étrangers sont d'une pureté parfaite, sous le point de vue qui nous occupe, c'est-à-dire qu'elles sont exemptes de germes d'organismes inférieurs;

4° Les eaux prises aux sources mêmes qui sortent de l'intérieur de la terre, que ni les poussières de l'atmosphère ou de la surface du sol, ni les eaux circulant à découvert n'ont encore souillées, ne renferment pas de trace de germes de bactéries;

5° Les germes dont il s'agit sont d'un si petit diamètre qu'il traversent tous les filtres, et, quoique en assez grand nombre dans une eau pour qu'une seule goutte de celle-ci en contienne toujours, ils n'en troublent pas le plus souvent la transparence qui peut sembler parfaite, comme c'est le cas de nos eaux distillées;

6° Nonobstant, nous ferons bientôt connaitre la méthode simple qui nous permet de recueillir, d'observer, de nombrer même au besoin par le microscope et de suivre le développement de ces germes, qui paraissent se rattacher, du moins pour la plupart, à la seconde forme de génération, distincte de la scissiparité que l'un de nous a signalée, le premier, comme étant propre à plusieurs sortes de bactéries ou de vibrions.

La séance est levée à quatre heures et demie.

Séance du 5 février. — M. LE PRÉSIDENT annonce que les tomes 23, 24 et 25 des *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie* sont en distribution à l'Académie.

— M. P. DUCHARTRE présente la seconde édition complète de ses *Éléments de botanique*.

— Sur les invariants fondamentaux de la forme binaire du huitième degré; par M. SYLVESTER.

— Préliminaires d'une étude des chênes européens vivants et fossiles comparés; définition des races actuelles. Note de M. G. DE SAPORTA.

— Sur l'oxyde de méthyle monochloré. Mémoire lu par M. FRIEDEL, candidat au prochain fauteuil vacant dans la section de chimie par la mort de M. Balard.

— Composition et origine du sable diamantifère de Du-Toit's-Pan (Afrique australe). Mémoire de M. Stan. MEUNIER.

— Sur la préparation et l'emploi du liquide destiné à badigeonner les vignes atteintes de phylloxera; par M. BOITEAU (œuf d'hiver). — L'époque de l'opération du badigeonnage des vignes arrivant et l'auteur ayant modifié son premier liquide il croit devoir en donner la description. Voici comment il procède : Il mélange en même temps de l'huile lourde de goudron, de l'eau et du carbonate de soude dans ces proportions : eau 2 parties, carbonate de soude 1 partie, huile lourde 3 parties, ou encore : eau 1 partie, carbonate de soude 1 partie, huile lourde 2 parties; le tout est mis dans un grand vase rempli aux deux tiers, bouché à peu près hermétiquement et porté ensuite jusqu'à l'ébullition pendant quatre à cinq minutes. C'est la liqueur mère que l'on étend ensuite de 9 parties d'eau en agitant bien au moment de s'en servir. Nous ne détaillerons pas davantage ce nouveau mémoire de l'auteur, qui n'est à peu près qu'une répétition de son premier article déjà analysé par nous (voir janvier 1877 p. 88). M. Boiteau (œuf d'hiver) a cru devoir dessiner les divers ustensiles dont il se sert : bidon, seau, tamis, pinceau et mesure, plus les parties du cep de vigne qu'il faut badigeonner. Le Mémoire de M. Boiteau ne forme pas moins de cinq pages et M. Dumas s'est prêté gracieusement à cette publication, bien que ce soit d'une espèce de *phénol Bobeuf* dont se serve l'auteur au lieu du *sulfo-carbonate Dumas*. Mais espérons que c'est fini, car au prochain Mémoire M. Boiteau nous donnerait sans doute son propre portrait.

— M. J. LABICHE adresse le résultat de recherches faites pour constater, à l'aide de l'alcool amylique, la coloration artificielle des vins et des sirops par la fuchsine et par l'orseille. — *Sujet épuisé.*

— MM. CH. ANDRÉ et A. ANGOT expriment le désir d'être mis à même d'observer, à San-Francisco, le passage de Mercure sur le Soleil qui aura lieu le 5 mai 1878. — Une petite mission, s. v. p.

— Diathermanéite des métaux et du papier. Note de M. AYMONNET.

— Sur la présence de l'ammoniaque libre dans l'acier fondu; par M. REGNARD. — Cette nouvelle observation vient confirmer celle de M. Barré. (Voir séance du 11 décembre 1876, p. 95 de janvier 1877.) Voici dans quelles circonstances, dit M. Regnard, j'observai avec surprise l'existence de l'ammoniaque dans l'acier fondu : on cassait, pour les charger dans les

creusets, des lingots obtenus au four Ponsard et mesurant environ 8 centimètres de côté, lorsque, en examinant de près la cassure d'un lingot fraichement brisé, je fus frappé par une odeur prononcée d'ammoniaque. Je fis immédiatement briser plusieurs lingots et le phénomène se reproduisit, sinon sur tous, du moins sur un grand nombre.

Le dégagement de gaz et l'odeur ammoniacale coexistaient et semblaient en rapport direct l'un avec l'autre comme intensité.

— Sur le principe actif du *strophantus hispidus* ou *Inée*; par MM. E. Hardy et N. Gallois. — L'Inée, Onaye ou Gombi, poison des flèches des Pahouins, est un végétal de la famille des Apocynées. — Les auteurs en ont extrait le principe actif. La matière cristallisée extraite des graines jouit d'une puissance toxique considérable. Quelques cristaux placés sous la peau de la patte d'une grenouille, dont le cœur a été mis à nu, font cesser en quelques minutes les battements de cet organe, et le ventricule s'arrête en systole.

— Des accidents immédiats déterminés par les injections de fuchsine dans le sang. MM. V. Feltz et E. Ritter ont reconnu la constance de phénomènes nerveux, consécutifs à l'introduction de la fuchsine, accidents nerveux passagers assez semblables à ceux de l'ivresse alcoolique. Impossibilité de se tenir debout pour cause de paralysie ou d'agitation convulsive des membres, la titubation ensuite dure de cinq à dix minutes. Les auteurs ont reconnu que cet état nerveux n'était dû qu'à la fuchsine, et non la conséquence d'embolies dues à des poussières. Des sels arsenicaux injectés à doses toxiques minima n'ont pas donné lieu aux mêmes symptômes.

— Une discussion, dont le *Compte-rendu* ne laisse voir aucune trace, s'est ensuite engagée entre plusieurs membres sur la prétendue propriété toxique de la fameuse fuchsine, mais elle n'a abouti qu'à démontrer que l'Académie n'avait aucune opinion formée sur la question.

— Structure et composition minéralogique de la variolite de la Durance. Note de M. A. Michel-Lévy, présentée par M. des Cloizeaux.

— Sur l'Anguillule intestinale, nouveau ver nématoïde, trouvé par le docteur Normand chez les malades atteints de diarrhée de Cochinchine; par M. Bavay. *L'anguillula instestinalis* n'est pas le même ver que l'*anguillula stercoralis*. Les deux vers se rencontrent quelquefois dans l'intestin, mais se différencient parfaitement. De là le sujet de la note de M. Bavay, qui décrit le nouveau sujet en naturaliste convaincu.

— Sur les phénomènes intimes de la fécondation. Note de M. H. Fol, présentée par M. H. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la *Filaria hœmatica* (Hématozoaires). Note de MM. O. Galeb et P. Pourquier, présentée par M. Bouley.

— Dosages d'ammoniaque dans l'air et les eaux météoriques, faits a Montsouris. Note de M. Albert Lévy.

— Sur deux nouvelles espèces d'ibis, provenant du Cambodge. Note de M. Oustalet, présentée par M. H. Milne-Edwards.

— M. Ch. Tardieu adresse la description d'une nouvelle sonde marine.

— M. Toselli adresse une Note relative aux sources d'eau douce qui se trouvent au fond des mers. Ces eaux retenues dans des tubes flexibles maintenus à la surface de l'Océan par des bouées convenables, fourniraient aux navires un approvisionnement qui leur manque si souvent.

Une exposition des engins de l'auteur a eu lieu déjà à la dernière exposition des industries maritimes. L'idée peut donc faire son chemin.

Séance du 12 février. — Découvertes des trois petites planètes (170) (171) et (172), et d'une comète, faites à Toulouse et à Marseille; par MM. Tisserand et Stéphan, communiquées par M. Le Verrier.

— Recherches sur les spectres calorifiques; par M. P. Desains. (*Suite.*)

— Préliminaires d'une étude des chênes européens, vivants et fossiles, comparés; données paléontologiques. — Note de M. le comte G. de Saporta.

— Sur un nouveau catalogue d'étoiles colorées et sur le spectre de l'étoile de Schmidt. Lettre du P. Secchi à M. le Secrétaire perpétuel.

— M. le général Morin se plaint que la discussion qui a eu lieu dans la dernière séance sur les vins fuchsinés et sur la coloration des pois conservés par des préparations de cuivre n'ait pas été relatée dans le *Compte-rendu*.

C'est M. J. Bertrand qui a signé le dernier *Compte-rendu* et qui a cru devoir supprimer une discussion qui sans doute ne l'intéressait pas et qu'il trouvait indigne de ses mathématiques

— M. Pasteur prend alors la parole et s'exprime ainsi :

« Pour répondre au désir de M. le général Morin, je suis tout disposé à insérer dans le *Compte-rendu* de la séance de ce jour un court extrait du Rapport que j'ai lu vendredi dernier au Conseil de salubrité. Voici cet extrait :

Sur quatorze boîtes de conserves de petits pois prises au hasard et achetées chez les marchands des grands quartiers de Paris, la Madeleine, Saint-Honoré, etc., dix renfermaient du cuivre, et quelquefois jusqu'à $^1/_{10000}$ environ du poids total de la conserve, abstraction faite du liquide qui baigne les petits pois. Ce dernier en renferme quand les petits pois en renferment, mais toujours en proportion beaucoup moindre. Le cuivre se fixe particulièrement à l'état insoluble dans la matière solide des petits pois, notamment dans la partie légumineuse, sous l'enveloppe corticale extérieure.

Rien de plus facile, d'ailleurs, d'après l'ensemble de mes observations, que de reconnaître à la simple inspection si des conserves de petits pois renferment du cuivre. Elles en renferment toutes les fois qu'elles offrent, même à un faible degré, la teinte verte des petits pois naturels. Les conserves qui n'en renferment pas ont une teinte jaunâtre non mélangée de vert. C'est que, dans l'état actuel de l'industrie des conserves alimentaires, il n'existe pas de procédé qui permette de fabriquer des conserves de petits pois avec teinte verte plus ou moins prononcée de ces derniers, sans addition d'un sel de cuivre.

Alors même que la physiologie expérimentale viendrait à reconnaître que le cuivre est moins vénéneux qu'on ne l'a supposé jusqu'à présent, l'Administration ne devrait pas moins proscrire d'une manière absolue le traitement des conserves alimentaires par les sels de cuivre, et, suivant moi, la tolérance ne pourrait exister qu'à la condition d'obliger le fabricant et le vendeur d'inscrire sur leurs boîtes : *Conserves de petits pois verdis par les sels de cuivre.* »

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant, pour la section de minéralogie, en remplacement de M. Naumann.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant de 42,

M. Lory obtient..............	29 suffrages.
M. Caillet....................	12 —

Il y a un billet blanc.

M. Lory, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

— Sur l'application de la photographie à l'observation du passage de Vénus; par M. A. Angot.

— Formules pratiques des vitesses et des pressions dans les armes; par M. E. Sarrau, présentées par M. Resal.

— Sur une classe de systèmes orthogonaux, comprenant comme cas particulier les systèmes isothermes; par M. G. Darboux.

— Note sur certaines altérations du verre; par M. V. de Luynes. — La dernière communition de MM. Frémy et Clemandot sur le verre irisé a sans doute engagé M. de Luynes a présenter cette Note et à donner le résumé de ses observations sur certaines altérations que le verre éprouve par l'action de l'air humide. Souvent il se développe à la surface du verre de fines stries parallèles, et une substance spéciale se sépare progressivement en écailles. Celles-ci, analysées, présentent une composition fort différente de celle du verre. Les alcalis y font presque entièrement défaut; la substance consiste surtout en silicate terreux, et sa teneur en silice s'élève à 78 pour 100, tandis que le verre normal n'en contient que 68. Cette modification dans la composition du verre peut avoir lieu sans altérer sa transparence. On obtient alors un verre composé, dont la surface, moins alcaline, fait en quelque sorte cou-

verte sur le verre intérieur. Lorsque cette couverte vient à craqueler, l'eau pénètre par les fissures et l'altération du verre marche avec plus de rapidité.

La conservation de la transparence, dans le cas d'une altération, même profonde, est intéressante, parce qu'elle permet de se rendre compte de l'effet produit par le trempage à l'acide qu'on emploie contre l'irisation du verre à vitre. L'auteur étudie aussi cette dernière question sur des vitres provenant d'un même creuset et dont les unes seulement ont été trempées à l'acide. Ces vitres sont depuis longtemps en expérience dans mon laboratoire.

M. Fremy, qui aime à s'entourer d'habiles collaborateurs, ferait donc bien de s'adjoindre encore M. de Luynes pour la suite de son dernier travail.

— Sur les corps organiques phosphorescents. Note de M. B. Radziszewski, présentée par M. Wurtz. — Dans un travail récent, l'auteur a fait voir qu'il existe des corps organiques parfaitement bien définis, qui possèdent la propriété de luire dans l'obscurité aussitôt qu'ils sont mis en contact avec une solution alcoolique de potasse caustique Ces corps sont l'hydrobenzamide, l'amarine, la lophine, ainsi que le produit brut de l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le benzyle. Grâce à de longues recherches, je suis parvenu, dit-il, à démontrer que cette phosphorescence chimique est due à l'action combinée de la potasse caustique et de l'oxygène de l'air; la lenteur de la réaction est ici une condition essentielle.

Depuis son premier travail, l'auteur a reconnu huit nouveaux corps phosphorescents, dont la nature chimique peut jeter une nouvelle lumière sur cet intéressnnt phénomène. Ces corps sont la paraldéhyde, la métaldéhyde, la furfurine, l'anisidine, etc.

On voit que ces corps, quant à leur nature chimique, sont les aldéhydes polymérisées ou les produits de l'ammoniaque sur les aldéhydes. Les premiers peuvent se dédoubler facilement en donnant l'aldéhyde elle-même; les seconds peuvent, par l'action de la potasse alcoolique, absorber les éléments de l'eau et donner ainsi les adéhydes correspondantes et de l'ammoniaque. En somme, c'est donc l'oxydation lente des aldéhydes à l'état naissant et en réaction alcaline qui est la cause immédiate de la phosphorescence de ces corps.

— Sur les propriétés toxiques des sels de cuivre. Note de M. Bergeron. — Dans un Mémoire couronné par l'Institut (ce qui n'est pas toujours une preuve d'infaillibilité), nous avons dit et répété que, à petites doses, les sels de cuivre ne sont pas un poison. Si, poussant jusqu'à l'extrême les conclusions du Mémoire de M. Galippe, on prétend avec lui que les sels de cuivre, *vert-de-gris* ou autres, ne sont pas des poisons, *que personne ne s'est jamais empoisonné, que personne n'a jamais été empoisonné par le ver-tde-gris*, appuyé sur l'expérience, sur l'observation des faits, sur l'opinion *unanime* de tous ceux qui en France ou à l'étranger se sont occupés de médecine légale, préoccupé des intérêts de la justice et de la santé publique, ne voulant point que l'on se croie désormais autorisé à laisser le *vert-de-gris* se mêler aux aliments, nous opposons, à une affirmation que nous croyons dangereuse, le démenti le plus absolu.

Nous croyons qu'il y a beaucoup trop de *vert-de-gris* dans cette Note et qu'il y avait autre chose à répondre pour justifier les affimations si solennelles faites par l'auteur dans un procès célèbre.

— Méthode pour reconnaître l'iode dans l'huile de foie de morue, et expériences sur l'absorption de l'iodure de potassium par les matières grasses animales. Note de M. B. Barral.

— Recherches pour servir à l'histoire de la respiration chez les poissons; par M. Jobert.

— Sur la transparence de l'eau du lac Léman; par M. F.-A. Forel. — Tous les riverains des lacs savent que la transparence de l'eau varie avec les saisons; l'eau des lacs est plus transparente en hiver qu'en été. L'auteur a cherché une explication à ce phénomène et la développe dans sa Note.

— Sur la nitrification par les ferments organisés. Note de MM. Th. Schlœsing et A. Muntz. — Nous renvoyons cette Note d'une importance capitale, et qui est un nouveau triomphe pour les opinions de M. Pasteur, à notre prochaine livraison, afin de pouvoir lui donner toute l'extension qu'elle mérite.

— M. le docteur Bastian, que nous croyions parti, revient à la charge avec sa *liquor potassæ*. Il a répété l'expérience comme le demandait M. Pasteur, et a reconnu que, même en

portant sa liqueur alcaline à *110 degrés pendant vingt heures*, l'urine stérile à laquelle on ajoutait cet alcali *entrait en pleine fermentation* et *fourmillait de bactéries en vingt-quatre ou quarante-huit heures.*

— M. Pasteur, après la lecture de la lettre du docteur Bastian, s'exprime ainsi :

« Je remercie M. le docteur Bastian d'avoir accepté la proposition que je lui ai adressée dans la séance du 29 janvier. En conséquence, j'ai l'honneur de prier l'Académie de vouloir bien nommer une Commission chargée de faire un rapport sur le fait qui est en discussion entre M. le docteur Bastian et moi.

J'espère que M. le docteur Bastian voudra bien provoquer dans le sein de la Société royale de Londres, dont il est membre, la nomination d'une Commission dans le même but. »

Maintenant, ajouterons-nous, si l'expérience se fait, de quelle urine se servira-t-on? Est-ce de l'urine Bastian ou de l'urine Pasteur, ou de toutes les deux à tour de rôle, et, dans ce cas, quand commissaires anglais et français seront en présence et prêts à ouvrir le feu, dira-t-on comme à Fontenoy : Messieurs les Anglais à vous de p...., les premiers?

FABRICATION DES SARRONGS INDIENS, GENRE BATICK

Par M. A. Schultz

La fabrication de l'indienne, ainsi que l'indique son nom, nous vient des Indes; on dit aussi toiles peintes, parce que dès l'origine, on peignait les tissus comme on peint les tableaux. On peignait avec des mordants d'alumine et de fer qu'on colorait en les teignant dans un bain de garance.

Encore aujourd'hui, on peint à Java des vêtements en coton portés indistinctement par les deux sexes, c'est le genre Batick.

Les Indiens l'exécutent en traçant au crayon, sur les tissus de coton, des rayures servant à reproduire le dessin qu'ils peignent sur le tissu, avec un godet contenant de la cire fondue ; cette cire sert de réserve et l'artiste cumule de cette manière ce que font chez nous le graveur, le dessinateur et l'imprimeur.

Lorsque l'Indien a ainsi dessiné avec de la cire fondue son dessin plus ou moins fantastique sur le vêtement de 2 mètres de longueur qu'on appelle sarroug, il cuve le tissu dans une dissolution d'indigo réduit au moyen d'un procédé que nous ne connaissons pas.

Par le cuvage et autres manutentions, la réserve se casse et il se forme des brisures dans la cire qui sert de réserve ; l'indigo étant soluble entre dans les brisures que le hazard rend plus ou moins fines et produit, en teignant le tissu, des effets marbrés et fondus bizarres ; il y a alors production de teintes et de formes cristallines qui sont dues au hasard et ne se répètent pas régulièrement comme cela arrive par l'impression.

L'indienneur plonge ensuite les sarrongs dans une dissolution d'une matière colorante qui ressemble au cachou et qu'il appelle *soga.*

Cette matière colorante brune, soluble dans l'ammoniaque, pénètre dans les brisures de la cire et forme un noir bleuâtre avec le bleu cuvé, jaunâtre là où le bleu est pâle et une couleur cachou plus ou moins foncée dans les endroits où la cire s'est brisée après le cuvage, et où la dissolution de soga ne s'est pas mélangée avec le bleu d'indigo. Cela augmente l'irrégularité des dessins et donne des effets d'une grande quantité de nuances noires, cachous foncés verdâtres et cachou clair, avec des formes particulières et variées.

Les Indiens emploient des tissus anglais pour fabriquer leurs sarrongs, qui ont 2 mètres à $2^{m}.50$ de longueur et se vendent à Java 30 à 40 florins hollandais.

Les Anglais, les Suisses et les Hollandais fabriquent pour les Indes les nombreux articles Batick, Lemenias, Madras, Malbrouk et autres, qu'il vendent à des prix dix fois inférieurs à ceux des Indiens parce qu'il leur est impossible d'arriver à la perfection de l'Inde, c'est-à-dire aux nuances et à l'irrégularité qu'ils demandent, la maison Hofer-Grosjean, à Mulhouse, qui

a fabriqué pendant quelques années le genre Batick est celle qui a le mieux imité la fabrication indienne.

Lorsque les Indiens veulent faire des sarrongs en remplaçant le cachou par du rouge, au lieu d'employer la dissolution de sago après le cuvage, ils imbibent leur tissu cuvé en bleu avec une dissolution d'alun, sèchent, dégomment et teignent au moyen d'une racine qu'ils appellent *chayaver*.

Le chayaver est la racine de *l'oldenlandia umbellata*, de la même famille que la garance, et doit ses propriétés tinctoriales à la présence de l'alizarine.

Pour imiter le genre Batick, on a essayé d'imprimer au rouleau et à la planche du noir et du cachou sur des tissus mouillés et de teindre en garancine; on obtenait par cette méthode des fondus et une certaine irrégularité, mais cela n'imitait que d'une manière très-insuffisante les résultats des Indiens.

Ce n'est que lorsqu'on a employé par impression le même procédé que les Indiens que l'on est arrivé à des résultats imitant davantage les leurs.

Voici le procédé que j'ai employé en Hollande chez MM. Prévinaire et Comp., à Haarlem, où nous faisions beaucoup le genre Batick.

L'impression se fait au moyen de planches en fonte à rainures dans lesquelles on fixe des clichés métalliques.

On imprime au moyen de châssis chauffés à la vapeur la toile écrue, coupée en sarrongs d'égale grandeur, avec un mélange de :

Colophane..........................	5 kilogrammes.
Huile de colophane..................	2 —

ou bien

Colophane..........................	6 kilogrammes.
Stéarine...........................	1 —

ou bien

Colophane..........................	5 kilogrammes.
Cire jaune.........................	1 —

Après l'impression à chaud avec les réserves ci-dessus, on cuve en bleu dans une cuve composée de

Indigo.............................	1 partie.
Chaux vive.........................	4 —
Sulfate de fer.....................	4 —

Après le cuvage en bleu, on rince et on sèche les sarrongs.

Pour les genres où l'on réserve le bleu, on rentre à la planche une des réserves ci-dessus et on foularde dans le bain suivant :

FOULARDAGE EN CACHOU

Dissolution de cachou à 2° Baumé	5 litres.
Sel ammoniac....................................	50 grammes.
Sulfate de cuivre...............................	25 —

Foularder les sarrongs deux fois dans ce bain, sécher et donner un second fonlardage dans le même bain de cachou, sécher, puis passer à froid en bichromate de potasse à raison de 10 grammes par litre d'eau; on laisse les sarrongs tremper pendant une heure dans le bain et on lave dans la roue à laver.

Il s'agit maintenant d'enlever la colophane qui a servi à réserver le bleu d'indigo et le cachou; pour cela, on passe les sarrongs dans une dissolution bouillante de 14 kilogrammes de cristaux de soude dans 200 litres d'eau; au bout de trois à cinq minutes de contact avec la dissolution de carbonate de soude bouillante, la résine est dissoute, on lave à la roue à laver et on sèche.

Quand on veut fabriquer les sarrongs avec rouge, au lieu de passer en dissolution de cachou, on foularde dans une dissolution d'aluminate de soude à 20° Baumé, préparée en dissolvant dans de la soude caustique de l'hydrate d'alumine jusqu'à saturation de la soude caus-

tique. On foularde deux fois dans l'aluminate de soude ainsi préparé, on sèche et on met à l'étendage pendant quarante-huit heures avec 27 degrés d'humidité et 30 degrés de chaleur au spichromètre, on dégomme en prenant pour 1000 litres eau

Bouse de vache....................	8 litres.
Craie..............................	1 kilogramme.
Sel ammoniaque......................	1 —

Après un dégommage d'une demi heure à une température de 35° centigrades, on lave les sarrongs à la roue à laver, on les teint en garancine et, après la teinture, on enlève la résine en les passant au bouillon dans la dissolution de cristaux de soude dont j'ai indiqué les proportions, on lave et on sèche.

L'apprêt des Baticks est très-simple; on parfume le tissu en le frottant à la main avec la composition suivante :

Cire blanche.......................	7 kilogrammes $^1/_2$.
Encens.............................	4 kilogrammes.
Huile d'olive......................	$^1/_2$ litre.

On chauffe ce mélange pour le fondre et on le coule dans des moules coniques.

Les sarrongs sont ensuite calandrés et conservent l'odeur de l'encens.

SUR LE VRAI SENS DES MOTS « FER » ET « ACIER »

Par M.-L. Gruner

On connaît la confusion qui règne, depuis quelques années, dans les forges, au sujet de la distinction à établir entre le fer et l'acier.

MM. S. Jordan et Greinert, et à leur suite plusieurs maîtres de forges, ont proposé d'appeler *acier* tout produit ferreux malléable fondu, et de réserver le nom de *fer* aux produits malléables qui n'ont pas subi la fusion.

Dans mon rapport sur l'Exposition de Vienne (page 16), je fis remarquer qu'à ce compte l'ancien acier, c'est-à-dire l'acier *naturel*, *cémenté*, *corroyé*, etc., ne serait plus de l'acier, mais du fer ordinaire, et que la nouvelle nomenclature ne tenait aucun compte de la propriété si caractéristique de la *trempe*, qui ne dépend pas de la fusion, mais de la nature chimique du métal.

D'autres métallurgistes ont également protesté contre ces définitions nouvelles. Je citerai MM. Akermann, Wedding, Percy, Egleston, etc. Lors du Congrès de l'industrie minérale à Douai, MM. Vicaire, Jouget et d'autres ingénieurs se sont également associés à mes réclamations.

La même question fut soulevée en Amérique, dans les réunions de l'*American institute of the mining engineers*, tenues en juin dernier à l'occasion de l'Exposition universelle de Philadelphie. M. Egleston, professeur de métallurgie à l'Ecole des mines de New-York, proposa de nommer un comité international, chargé de soumettre au monde industriel une nomenclature générale des produits malléables du fer.

La proposition fut adoptée, et la commission composée de MM. Lowthian Bell, P. Tunner, L. Gruner (1), H. Wedding, R. Akerman, A. L. Holley et T. Egleston.

Ce comité, après discussion approfondie, a décidé de soumettre à l'approbation du monde industriel les propositions suivantes, sur la nomenclature des produits ferreux malléables :

Traduction du rapport approuvé par le comité intebnational qui fut nommé par l'*Amecan institute of the mining engiuesers* poup fixer le sens des mots *fer* et *acier* (2).

(1) Seul, je n'étais pas présent à Philadelphie; mais le procès-verbal des réunions a été soumis à mon approbation et l'on m'a prié de fixer les termes de la nomenclature française.

(2) Ce rapport a paru dans le *Mining journal* de New-York, du 28 octobre 1876, p. 278. J'ai cherché à le traduire aussi littéralement que possible.

« *Considérant*, en effet, que le mot *acier*, par lequel ces fers doux sont désignés en Angleterre et aux Etats-Unis, dans les relations commerciales et dans les forges, ne les distingue pas des *anciens aciers* proprement dits, qui jouissent de la propriété spéciale de durcir par la trempe ;

« *Considérant* qu'une nomenclature commune à toutes les langues semble désirable, aussi bien au point de vue commercial qu'au point de vue scientifique, puisque déjà des procès sont engagés sur le vrai sens du mot *acier* ;

Considérant, enfin, que le caractère définitif des fers fondus, doux ou durs, c'est-à-dire leur parfaite homogénéité due à la fusion, peut tout aussi bien être exprimé par un autre terme que par le vieux mot *acier*, nom qu'il convient de laisser aux composés malléables du fer qui durcissent par la trempe ;

« *Recommande* l'adoption de la nomenclature suivante :

I. Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires de ce métal, et obtenu, soit par la réunion de masses pâteuses, soit par paquetage, ou par tout autre procédé n'impliquant pas la fusion, et qui d'ailleurs ne durcit pas sensiblement par la trempe, bref tout ce que l'on a désigné jusqu'à ce jour par le nom de *fer doux* (*Wrought-iron*, anglais) sera appelé à l'avenir FER SOUDÉ (Weld-iron, anglais ; *Schweiss-Eisen*, allemand).

II. Tout composé analogue qui, par une cause quelconque, durcit sous la trempe, et fait partie de ce que l'on appelle aujourd'hui *acier naturel, acier de forge*, ou plus particulièrement *acier puddlé* (puddled-steel), sera appelé ACIER SOUDÉ (*weld-steel*, anglais ; *schweisfs-stahl*, allemand).

III. Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires de ce métal, qui aura été obtenu et coulé à l'état *fondu*, mais qui ne durcit pas sensiblement sous l'action de la trempe, sera appelé FER FONDU (*Ingot-iron*, anglais ; *Fluss-eisen*, allemand.

IV. Enfin, tout composé pareil qui, par une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe, sera appelé ACIER FONDU (*Ingot-steel*, anglais, *Fluss-Stahl*, allemand).

« Signé : LOWTHIAN BELL, Dr HERMANN WEDDING, P. TUNNER, R. AKERMAN, A.-L. HOLLEY, T. EGLESTON, L. GRUNER. »

Je ferai suivre ces propositions de quelques courtes observations personnelles :

1° Au sujet de ce membre de phrase : *comprenant les éléments ordniaires de ce métal* (*with its ordinary ingredients*), je ferai remarquer que la commission a entendu exclure par là de sa définition les alliages spéciaux contenant autre chose que les éléments *habituels* du fer et de l'acier. Ainsi, lorsque le fer renferme une proportion sensible de chrome, de tungstène, de phosphore. etc., on devra se servir des termes de fer ou d'acier *chromé*, *wolframisé*, *phosphoré*, ou d'aciers au *chrome*, au *tungstène*, au *phosphore*, etc.

2° La commission internationale ne s'est préoccupée que des *types*, c'est-à-dire de ce qui est du *fer doux* proprement dit, et de l'*acier* proprement dit ; mais ces types n'excluent pas les passages, ou produits intermédiaires, tels que le *fer dur acièreux* entre le fer et l'acier, ou l'acier *sauvage* (Wildsthal), et l'acier *moulé* entre l'acier proprement dit et la fonte.

3° Les noms proposés doivent être considérés comme des noms de *genre* qui, loin d'exclure, appellent plutôt les noms *spécifiques*, chargés de faire connaître les usages, les quantités spéciales, les procédés de fabrication, etc.

On distinguera donc nécessairement les *fers* SOUDÉS *au bois* et les *fers* SOUDÉS *au coke*, ou les fers affinés au bois et les fers *puddlés* ; de même on distinguera toujours, parmi les aciers SOUDÉS, les aciers de *forge*,, les aciers *naturels*, les aciers *puddlés*, les aciers *corroyés*, etc. ; et, parmi les aciers et les fers doux FONDUS, les aciers et fers doux *Bessemer* ou *Martin-Siemens*, etc. les aciers *fins* ou *aciers au creuset*, etc., les aciers fondus *doux*, *mi-durs*, *durs*, etc.

Mais ces noms *spécifiques* devraient toujours être subordonnés aux noms *génériques* ci-dessus définis (*Annales des mines*, 4e liv. de 1876 p. 209).

NOTE SUR UNE EXPLOSION DE CHAUDIÈRE A VAPEUR

SURVENUE DANS UNE RAFFINERIE A LA VILLETTE

Des accidents nombreux, dont quelques-uns ont eu des conséquences graves se sont produits pendant ces dernières années dans des fabriques de sucre, où les chaudières à vapeur sont alimentées par un mélange d'eaux naturelles calcaires et d'eaux de condensation contenant des matières grasses et provenant soit de la machine motrice, soit de certains appareils d'élaboration des jus, où l'on emploie des corps gras pour empêcher l'émulsion des liquides.

Ce mélange met en présence à une haute température et à une haute pression des acides gras et des sels calcaires qui réagissent les uns sur les autres et qui donnent naissance à des sels gras ou savons calcaires.

Ces savons en se décomposant sur les parois intérieures des chaudières s'opposent au contact de l'eau, en sorte que si d'un autre côté ces toles sont exposées à l'action d'une chaleur intense, comme à l'endroit du coup de feu ou au retour des flammes, le métal se surchauffe, se détériore rapidement et finit par se déchirer. Des explosions graves peuvent en résulter; mais dans tous les cas le moindre des effets produits est de mettre l'appareil hors de service et de causer aux usines des chômages préjudiciables.

Des accidents de ce genre sont susceptibles d'arriver, non pas seulement dans les fabriques de sucre, mais encore dans tous les établissements où l'alimentation des chaudières se fait par un mélange d'eaux de condensation provenant de la machine et d'eaux naturelles calcaires.

Voici l'extrait du rapport qui a été fait au sujet de l'accident dont cette note porte le titre :

EXTRAIT DU RAPPORT LU A LA COMMISSION CENTRALE DES MACHINES A VAPEUR

« Le 23 avril 1874, un bouilleur d'une chaudière à vapeur de la raffinerie de M. Lebaudy, à la Villette (Paris), s'est déchiré à sa partie postérieure, et l'eau bouillante mêlée de vapeur qui s'est précipitée par cette ouverture a brûlé grièvement deux chauffeurs qui sont morts des suites de leurs blessures.

La déchirure, qui du reste a été peu importante, s'est faite sans commotion sensible et sans donner lieu aux perturbations qui accompagnent d'ordinaire les explosions de chaudières.

La tôle avait cédé sous la pression normale de marche par suite d'une détérioration du métal analogue à ce qu'on appelle vulgairement un coup de feu dans les appareils qui sont chauffés sans précaution.

Le bouilleur qui s'est ouvert appartenait à un générateur important établi en 1872 et composé d'un corps cylindrique presque tubulaire, de deux bouilleurs inférieurs et d'un réservoir de vapeur distinct, situé à la partie supérieure.

M. Martelet, l'ingénieur des mines chargé de la constatation, a attribué la déchirure à la présence d'un dépôt insoluble composé principalement d'un savon calcaire qui s'était formé au voisinage du débouché du tuyau d'alimentation et qui est dû à la nature des eaux alimentaires. Ces eaux étaient de deux sortes : les unes, fournies par la ville, provenaient de la Seine et contenaient des principes calcaires ; les autres, résultant de la condensation des vapeurs, renfermaient des matières grasses entraînées mécaniquement hors des machines qu'elles avaient servi à lubrifier. Les graisses avaient réagi sur les carbonates en dissolution dans l'eau et avaient formé un composé gras et savonneux qui enveloppait la tôle à l'intérieur d'un enduit isolant et dont l'interposition avait pour conséquence de surchauffer le métal au contact de gaz dont la température, d'après les constatations faites par M. Martelet, pouvait s'élever au delà de 800 degrés. On conçoit que, dans ces conditions, une pièce de

cuivre qui avait été mise aux bouilleurs à la suite de boursouflures, se soit aigrie, boursouflée et qu'elle ait fini par s'entrouvrir.

M. l'ingénieur en chef Meugy a adopté les conclusions de M. l'ingénieur ordinaire.

Observations.

La formation de dépôts savonneux calcaires isolants par l'emploi simultané ou intermittent d'eaux naturelles et d'eaux grasses résultant de la condensation de vapeur est donc la cause à laquelle les ingénieurs du service de la surveillance ont rapporté l'accident qui est en ce moment soumis à l'examen de la Commission.

Cette formation paraît avoir été constatée pour la première fois il y a une quinzaine d'années environ et a fait le sujet, pendant l'année 1867, d'une communication à la Société des ingénieurs civils.

Nous avons déjà indiqué ce fait à la Commission au sujet de l'explosion arrivée le 11 octobre 1873 à la sucrerie de Savy-Berlette (Pas-de-Calais).

Cette explosion a été expliquée par un coup de feu; mais la cause qui a déterminé ce coup de feu n'a pas été précisée; il nous parut probable qu'il s'était passé dans la circonstance un phénomène de la nature de celui qui nous occupe en ce moment. Il en est vraisemblablement de même pour d'autres explosions arrivées dans d'autres sucreries toujours aux coups de feu des chaudières, et qui ont été attribuées, très-probablement à tort, à des défauts d'alimentation.

C'est ainsi que pendant la campagne de 1871, une sucrerie établie dans la Marne et qui emploie couramment douze chaudières, a eu successivement seize ruptures aux coups de feu; qu'une autre, dans le département d'Eure-et-Loir, en a eu onze en 1873, dans les deux premiers mois de son installation.

Les eaux de condensation étaient constituées par un mélange d'eaux calcaires artésiennes ou de rivière, et d'eaux plus ou moins graisseuses provenant de la condensation des vapeurs de la machine et des appareils à triple effet. Le dépôt de sel gras calcaire pulvérulent a été constaté dans les deux établissements.

Les accidents ont cessé et le sel ne s'est plus formé dès que le mélange n'a plus eu lieu.

Il paraîtrait donc utile que l'Administration invitât les ingénieurs chargés de la surveillance à examiner dans leurs tournées de service la manière dont les chaudières sont alimentées, à signaler aux industriels qui se serviraient d'un mélange d'eaux calcaires et d'eaux de condensation provenant de machines ou d'appareils employant des matières graisseuses, les inconvénients et même les dangers de ce mélange, et à leur indiquer, s'il y a lieu, la manière d'y remédier. Le mauvais effet du mélange peut être détruit par différents moyens, parmi lesquels on peut indiquer notamment : l'épuration préalable des eaux calcaires par l'emploi du carbonate de soude, la filtration des eaux de condensation au travers de couvertures de laine ou de feutre, ou plus simplement l'enlèvement des matières grasses à la surface des bâches de condensation, les extractions fréquentes à la surface de l'eau des chaudières, etc.

Le Rapport se termine par l'invitation aux journaux industriels spéciaux et aux *Annales des mines*, et à celles des *ponts et chaussées* en particulier, d'appeler l'attention des industriels sur cette cause de destruction des chaudières, qui n'est pas assez connue.

NOUVELLE PILE AU PEROXYDE DE MANGANÈSE

Par M. G. Leclanché.

L'emploi du peroxyde de manganèse dans les piles n'est pas nouveau; mais jusqu'à l'époque où j'en ai fait usage, on n'en avait pas obtenu des résultats très-satisfaisants. Cela tenait, d'un côté, à ce que, ne se rendant pas un compte exact du rôle que cette substance joue dans la pile, on en faisait une partie intégrante du liquide excitateur en l'associant à de

l'acide sulfurique dilué ou à du chlorure de sodium, et d'un autre côté à ce qu'on l'employait en poussière fine, condition qui en paralysait l'action et empêchait la pile de profiter de la conductibilité propre de cette substance qui, ainsi que l'a démontré M. du Moncel, est considérable et se rapproche de celle des métaux. Tous les peroxydes de manganèse ne sont pas d'ailleurs également propres à la construction des piles, du moins avec la disposition ordinaire qu'on leur donne, et c'est celui que l'on désigne dans le commerce sous le nom de *manganèse aiguillé* qui fournit les meilleurs résultats. Dans tous les cas, il faut que cette substance, au lieu d'être réduite en poussière, soit simplement concassée en grains grossiers, et si on la mêle à volume à peu près égal à du charbon de cornue concassé de la même manière, non seulement on diminue la résistance de l'élément dans lequel elle entre, mais on accroît l'état électronégatif de la lame appelée à fournir le pôle positif, ainsi que l'a démontré M. du Moncel, et l'on diminue considérablement les effets de polarisation par suite de la plus grande surface donnée à cette électrode. Je dois dire, toutefois, que, par suite des dispositions que j'ai dû prendre dans ma nouvelle pile, ces conditions ne sont plus aussi indispensables, et j'ai pu obtenir d'excellents résultats avec toutes espèces de peroxyde de manganèse.

La pile que j'avais imaginée en 1866 était, comme on le sait, composée d'un mélange de peroxyde de manganèse et de charbon de cornue concassés, tassé dans un vase poreux autour d'une large lame de charbon. Ce vase poreux était plongé dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, et un simple fil de zinc de 1 centimètre de diamètre servait d'électrode positive. Avec cette combinaison, l'usure du zinc ne pouvait se produire que sous l'influence de la fermeture du courant, et elle était proportionnelle au travail de la pile. La dépolarisation se faisait d'ailleurs, comme dans les autres piles, par la désoxygénation du peroxyde. Toutefois, cette pile présentait une résistance assez considérable qu'il importait de diminuer, et j'y suis parvenu dans le modèle que je présente aujourd'hui à l'Académie.

Toutes les fois que la substance dépolarisante est simplement tassée autour du pôle positif, par le simple pilonnage à la main, qui ne donne jamais au maximum que quelques kilogrammes de pression par centimètre carré de surface, la masse dépolarisante ne possède qu'une conductibilité électrique relativement minime; en outre sa consistance est alors trop faible pour que l'on puisse éviter l'emploi des diaphragmes poreux. En soumettant, au contraire, les substances à des pressions considérables (plusieurs milliers de kilogrammes par centimètre carré), la masse dépolarisante est rendue beaucoup plus conductrice et capable par cela même de fournir une plus grande somme d'électricité dans l'unité de temps. De plus, si au mélange dépolarisant on ajoute une matière capable d'en souder ensemble les parties constituantes, on obtient ainsi un pôle dépolarisateur de la forme que l'on désire, formant une masse solide, homogène, pouvant résister à tous les chocs et possédant une conductibilité vraiment métallique ; c'est précisément ce système que j'ai adopté, et le mélange qui m'a donné les meilleurs résultats est formé de 40 pour 100 de peroxyde de manganèse, 55 pour 100 de charbon de cornue et de 5 pour 100 de résine gomme laque.

Le mélange étant bien intime, on l'introduit dans un moule spécial en acier pouvant supporter une pression de 300 atmosphères et que l'on chauffe à 100 degrés; puis on le soumet à la presse hydraulique.

L'électricité de cette masse solide peut être alors recueillie simplement par un petit têton en charbon emprisonné dans le corps de l'aggloméré.

Cette fabrication est très-pratique ; j'ai ainsi fait construire plus de 30,000 éléments qui sont actuellement en service dans nos compagnies de chemins de fer.

L'adjonction de 3 ou 4 pour 100 de bisulfate de potasse dans l'intérieur de l'aggloméré contribue à diminuer sa résistance dans une notable proportion en servant de dissolvant aux oxychlorures qui se déposent à la longue dans les pores de l'aggloméré, et en diminuent la conductibilité. Cette résistance devient alors si faible qu'un seul élément peut faire rougir un petit fil de platine, ce qui m'a permis d'appliquer usuellement cette pile à l'allumage des becs de gaz. La force électro-motrice de cette nouvelle pile est environ 1.5, la pile Daniell étant prise pour unité.

« En faisant l'essai d'un élément de pile, on doit avoir pour but, non-seulement d'évaluer

le travail électrochimique extérieur qu'il peut produire en pratique, mais également toutes les variations des conditions dans lesquelles ce travail aura été effectué.

« Pour arriver à représenter ce travail électrochimique, la méthode graphique m'a semblé la plus avantageuse. »

L'auteur donne ici la description de cette manipulation :

« Parmi les résultats intéressants que m'a fourni l'étude des piles, ceux ayant pour cause les variations de leur température m'ont paru susceptibles d'attirer l'attention de l'Académie, et en voici quelques-uns :

« Une pile Daniell, à vase poreux de 12 centimètres de hauteur, ayant fonctionné pendant environ trois semaines, c'est-à-dire se trouvant dans les meilleures conditions de travail, car le vase poreux était légèrement incrusté de dépôts de cuivre et la solution dans laquelle plongeait le cylindre en zinc était à moitié saturée de sulfate de zinc, présente une résistance d'environ 835 mètres de fil de fer de 4 millimètres à la température de + 10 degrés.

« En soumettant cet élément de pile à une température de 0 degré, sa résistance est devenue égale à 1258 mètres ; à — 4 degrés, elle a atteint 1400 mètres, et à — 6 degrés, la cristallisation étant devenue considérable, une grande partie du sel se précipite, et la masse est tellement pâteuse qu'elle est presque solide. Entre — 6 degrés et — 10°, la mesure de la résistance n'est plus guère possible, elle va constamment en croissant et atteint environ 20 kilomètres de résistance.

« La pile à sulfate d'oxydule de mercure, soumise aux mêmes variations de température, présente les mêmes phénomènes. A — 15 degrés, la résistance devient égale à 20 ou 25 kilomètres. La force électromotrice de ces deux éléments, en revanche, varie peu ; elle ne s'affaiblit que d'un dixième, tandis que sa résistance devient près de vingt fois plus considérable.

« En soumettant une pile au peroxyde de manganèse et sel ammoniac aux mêmes abaissements de température successifs, la résistance ne varie guère que du simple au double. Une résistance initiale de 230 mètres n'a atteint que 422 mètres à la température de — 18°, ce qui se conçoit, puisque, dans les mélanges réfrigérants ordinaires, une dissolution de sel ammoniac ne devient même pas pâteuse. La force électromotrice de cette pile n'a varié que de $^1/_8$.

« Une dissolution saturée de sulfate de cuivre se solidifie à — 5 degrés.

« Une dissolution concentrée de sulfate de zinc se solidifie à — 7 degrés.

« Cela est intéressant pour la télégraphie dans le nord de l'Europe. »

De l'action de l'acide salicylique dans le rhumatisme aigu.

Par M. le docteur J.-W. Moore.

Dans la séance de décembre de la Société médicale du Collége royal des médecins d'Irlande, M. Moore a communiqué les résultats de son expérience personnelle sur l'emploi de l'acide salycilique dans le rhumatisme. Il a donné l'observation détaillée de six cas, et de courtes notes sur dix cas traités par d'autres médicaments. La moyenne de la durée du séjour à l'hopital de ces derniers malades a été de plus de vingt-quatre jours ; au contraire, ceux auxquels on a administré l'acide salicylique ne sont pas restés plus de quatorze jours en traitement, bien qu'on les ait gardés quelque temps en observation après la disparition de tous les symptômes. Chez eux l'état fébrile n'a pas duré en moyenne plus de cinq jours et demi, tandis que chez les autres malades il s'est prolongé au-delà de dix-neuf jours. Aussi le docteur Moore se prononce-t-il en faveur du nouveau médicament. Voici d'ailleurs ses principales conclusions :

1° L'acide salicylique est un médicament précieux et presque spécifique dans le rhumatisme aigu ;

2° Une amélioration rapide suit l'administration d'heure en heure de doses légères et fractionnées. La température et le pouls s'abaissent ; le gonflement et la douleur des articulations cessent et le sommeil revient ;

3° Des doses légères, mais fréquemment répétées, suffisent pour produire ces résultats ;

4° Si l'on pousse les doses un peu loin, on peut observer des bourdonnements d'oreilles et de la diaphorèse. Il faut alors suspendre momentanément la médication ;

5° Pour prévenir les rechutes, il faut continuer à administrer pendant quelques jours, mais à des intervalles de plus en plus éloignées.

6° Enfin, par le fait même qu'il enraye la maladie et la fait avorter, l'acide salicylique prévient fort probablement les complications cardiaques graves qui peuvent en être la conséquence. (*The medical Times and Gazette* du 30 décembre 1876.)

CORRESPONDANCE

Monsieur le docteur QUESNEVILLE,

A l'occasion de mon article *sur la conception et le mode de représentation des noyaux benzoliques* que vous avez bien voulu insérer dans votre avant-dernier numéro, M. Nœlting présente dans le numéro suivant quelques observations et objections auxquelles je crois devoir répondre :

Il est bien exact qu'en écrivant ces lignes j'ignorais complétement le Mémoire de M. Claus, ainsi que la réfutation de M. Kékulé ; aussi, en admettant que la conception dont il s'agit puisse avoir quelque valeur, n'hésiterais-je pas à reconnaître à M. Claus l'avantage de la priorité.

Bien que ces deux documents m'aient été obligeamment indiqués par M. Nœlting, je n'ai pu encore me les procurer pour les lire ; cependant, comme après avoir pris connaissance des observations d'un maître aussi distingué que M. Kékulé, il ne me coûterait aucunement d'avoir à modifier ma conviction, je crois devoir dire dès à présent quelques mots en réponse à l'objection reproduite par M. Nœlting.

Cette objection est celle-ci :

« La formule proposée est inadmissible parce qu'elle n'explique pas l'isomérie des dérivés « bisubstitués de la benzine. Ces corps sont, en effet, presque tous connus sous trois modi- « fications isomériques, et la formule de M. Méhay n'admet la possibilité que de deux. En « effet, l'on a : 1.2 = 1.6 = 1.4 et 1.3 = 1.5. »

Il est vrai que l'on arriverait aux égalités ci-dessus si, dans l'hypothèse que j'ai admise, au lieu de considérer les six atomes de carbone de la benzine comme étant disposés en hexagone autour d'un centre, on se bornait à admettre, indépendamment de toute disposition, que chacun de ces atomes se trouve relié à trois autres par une de leurs atomicités. Mais ce n'est évidemment qu'en faisant une semblable abstraction à laquelle rien n'oblige que l'on peut arriver ainsi à confondre la disposition ortho, dans laquelle les deux atomes affectés occupent dans l'hexagone deux angles adjacents à un même côté, avec la disposition para dans laquelle ces atomes occupent des positions diamétralement opposées.

Pour que les deux figures, quoique graphiquement, essentiellement différentes, ne puissent représenter, au point de vue chimique, qu'une seule et même chose, il faudrait qu'à ce dernier point de vue elles ne pussent être logiquement interprétées que d'une seule manière, et c'est ce qui n'a pas lieu réellement. En effet, s'il est possible de distinguer la disposition ortho de la disposition para et de la disposition méta en représentant la benzine par un simple hexagone, il est aisé de concevoir, d'après ce qui précède, que cette distinction devra rester non moins possible lorsque le même mode de représentation, par l'adoption de l'hypothèse proposée sur le mode de liaison des atomes de carbone entre eux, aura été rendu plus explicite, et qu'il suffira pour cela de ne pas établir de confusion entre des atomes auxquels par hypothèse il aura été attribué des positions différentes.

Le mode de représentation de la benzine qui consiste à figurer ce corps au moyen d'un simple hexagone se recommande par sa grande simplicité, mais il restera cependant insuffisant tant qu'il n'aura pas été compl té par une hypothese établissant les rapports des atomes de carbone entre eux, conformément à la théorie atomique. Or, pour justifier ce mode de représentation d'après lequel on admet, tout au moins implicitement, que tous les atomes de carbone formant la chaîne hexagonale se trouvent reliés entre eux de la même manière dans les deux sens, les hypothèses possibles paraissent se réduire aux trois suivantes :

1° Atomes de carbone reliés de chaque côté par une atomicité dans la chaîne hexagonale et aussi diagonalement (c'est l'hypothèse proposée) ;

2° Atomes de carbone reliés de chaque côté par une atomicité dans la chaîne hexagonale exclusivement et jouant ainsi un rôle triatomique;

3° Atomes de carbone reliés de chaque côté par une atomicité et demie dans le sens de la chaîne hexagonale exclusivement et jouant alors le rôle tétratomique, comme dans la première hypothèse.

Mais les deux dernières hypothèses se trouvent en contradiction avec les bases fondamentales de la théorie atomique; la première reste seule acceptable sous la condition, toutefois, qu'elle permette d'une manière suffisante l'interprétation des réactions connues concernant la benzine et ses dérivés.

Je dois dire ici, pour qu'on ne me prête pas d'opinions qui ne soient pas les miennes, qu'avec tous les positivistes je considère les atomes et, par conséquent, les différentes hypothèses faites sur leurs arrangements, comme de pures conceptions que nous ne devons aucunement confondre avec la réalité objective, et dont la valeur scientifique, d'ailleurs incontestable, consiste uniquement à nous permettre de grouper les faits en les reliant entre eux par une synthèse subjective pour nous en présenter l'ensemble sous la forme la plus simple.

En se plaçant à ce point de vue, que je crois celui de la vraie philosophie scientifique, toute hypothèse est bonne du moment où il n'en existe pas de plus simple ou de plus sympathique qui puisse également bien expliquer l'ensemble des faits connus.

Pour établir que la formule dont il s'agit doit être rejetée, il ne pourrait donc suffire de constater qu'en faisant abstraction de la disposition des atomes, elle ne permet la distinction que de deux isomères; mais ce qu'il faudrait établir, c'est que l'hypothese prise dans son entier ne répond pas mieux à l'ensemble des faits connus que celle de M. Kékulé, généralement admise aujourd'hui.

Je suis loin de croire d'une manière absolue que cette preuve ne puisse être faite, mais jusqu'ici elle ne me paraît pas l'avoir été, du moins par la réfutation de M. Nœlting.

Agréez, Monsieur, etc. MÉHAY.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET COMP., RUE JACOB, 56.

Manuel de l'amateur des jardins — Traité général d'horticulture, par M. Joseph DECAISNE, membre de l'Institut et Professeur de culture au Muséum, et M. Ch. NAUDIN, membre de l'Institut, aide naturaliste au Muséum d'histoire naturelle.

Cet ouvrage, d'une utilité incontestable et dû à deux savants praticiens, est un excellent traité qui ne le cède à aucun de ceux qui ont paru avant lui. Dernier venu, il a l'avantage de s'être enrichi encore de l'expérience de ses devanciers.

Ce livre, supérieurement édité, est dans un format commode (petit in-8°) et enrichi de gravures sur bois d'un fini tout particulier, et qui font le plus grand honneur au dessinateur, M. A. Riocreux, et au graveur, M. F. Leblanc.

Le *Manuel de l'amateur des jardins* est divisé en quatre parties qui forment chaque un volume. Prix des quatre volumes : 30 francs.

Tome I^{er}. — 712 pages et 203 figures. Il contient les principes de botanique et de physiologie végétale les plus nécessaires au cultivateur, ainsi que l'exposé théorique et pratique des opérations dans la culture des plantes d'utilité et d'agrément.

Tome II. — 824 pages et 214 figures. Il contient la culture des plantes d'agrément, de plein air et d'appartements, dans les différents climats de la France.

Tome III. — 865 pages et 109 figures. Il contient la culture des arbrisseaux et arbres forestiers et d'agrément, ainsi que celle des végétaux de serre chaude et d'orangerie.

Tome IV. — 657 pages et 224 figures. Il contient la culture das légumes et des arbres fruitiers de pleine terre, ainsi que celles des plantes alimentaires de serre chaude.

LIBRAIRIE T. SAVY, 77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS.

Le Code physique, par Georges GEVERS, 1 vol. in-18 de 196 pages. — Prix : 2 fr. 50 c.

Le Propriétaire-Gérant : D^{r} QUESNEVILLE.

73387 PARIS. — Typographie de V^{ve} RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

424e Livraison. AVRIL Année 1877

SOMMAIRE

Pages.

Assainissement de la Seine. Épuration et utilisation des eaux d'égout; par M. Hip. Stupuy........ 339

Rapport à M. le ministre de l'agriculture et du commerce sur les procédés saccharimétriques et le rendement des sucres bruts au raffinage; par M. Aimé Girard, rapporteur........ 357

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)........ 380

Fer, fonte, fer forgé, acier (*suite et fin*); par M. le docteur Ad. Gurlt, de Bonn. 380

Nouvel inflammateur pour torpilles automatiques, par MM. P. Champion et H. Pellet........ 408

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting........ 411

Sur une nouvelle classe de bases organiques, les hydrazines; par M. Emile Fischer. — Relations entre la constitution chimique et le pouvoir colorant des corps aromatiques; par M. Otto N. Witt. — Sur les phtaléines des bases aromatiques tertiaires, par M. Otto Fischer........ 411

La fermentation et ses rapports avec les phénomènes morbides; par M. J. Tyndall........ 428

Conférences scientifique à Glascow........ 428

Sur la nitrification par les ferments organisés; par MM. Th. Schlœsing et A. Muntz........ 434

Rhumatisme articulaire aigu généralisé traité par l'acide salicylique, par M. Stricker........ 435

Académie des sciences........ 437

SÉANCE DU 19 FÉVRIER. — Petites planètes observées pendant le quatrième trimestre de l'année 1876. — L'espèce humaine; par M. A. de Quatrefages. — Note de M. Chevreul sur une Note de M. Radziszewski. — Commissaires nommés pour examiner l'affaire Bastian-Pasteur. — Sur la comète Borelly. — Sur la fabrication de conducteurs en charbon, pour la lumière électrique; par M. J. Carré. — Sur la localisation du cuivre dans l'organisme après l'ingestion d'un sel de ce métal;

Pages.

par M. Rabuteau. — Sur la bourre des bourgeons de la vigne appliquée à la fabrication du papier; par M. Boutin. — Liste des candidats pour la place de *feu* Balard, dans la section de chimie........ 437

Séance du 26 février. — M. Le Verrier rappelle à l'Académie que le moment est venu pour les astronomes d'être attentifs au passage possible d'une petite planète sur le disque du Soleil. — M. Le Verrier présente le tome XIII des Mémoires des *Annales de l'Observatoire* et y signale le grand travail de M. Cornu sur la détermination de la vitesse de la lumière. — Élection du successeur de M. Balard. — Nomination de M. Debray. — Un passage de la biographie de Balard; par Louis Figuier. — Expériences sur l'origine et la nature de la fiè re typhoïde; par M. J. Guérin. — Nouvelles expériences à tenter pour combattre le phylloxera des racines; par M. A. Rommier. — Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer; par MM. Tanret et Villiers. — Sur les sels des chotts algériens; par M. Le Chatelier. — Expériences sur l'empoisonnement aigu par le sulfate de cuivre; par MM. V. Felz et E. Ritter. — M. Galippe et le docteur Bergeron........ 440

Séance du 5 mars. — Actions physiques et mécaniques exercées par les gaz incandescents et fortement comprimés, lors de la combustion de la poudre; par M. Daubrée. — Rapport sur les mesures à prendre contre le phylloxera; par M. Bouley. — Le docteur Bastian de plus en plus *canulant*. — Candidatures de MM. A. Gaudry et Ch. Lory. — Méthode pour retirer le platine des chloroplatinates; par M. E. Duvillier. — Examen chimique de la turnérite; par M. F. Pizani. — Du traitement des affections cancéreuses par l'acide acétique et les acétates, par M. E. Curie........ 444

Séance du 12 mars. — M. Debray, dont l'élection est approuvée, prend place au fauteuil. — Théorèmes de M. Chasles. — Influence de la pression sur les phénomènes chimiques; par M. Berthelot. — Sur un fer métallique trouvé au Brésil; par M. A. Damour. — M. Boussingault. — M. Daubrée. — Des métaux qui accompagnent le fer; par M. A. Terreil. — Empoisonnement aigu par l'acétate de cuivre; par MM. Feltz et Ritter. — Comité secret. — Liste des candidats dressée par la section de minéralogie pour la place laissée vacante par *feu* Ch. Sainte-Claire Deville........ 445

Séance du 19 mars. — Élection de M. Hébert dans la section de minéralogie... 447

Renseignements........ 448

Publications nouvelles........ 448

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Librairie Gauthier-Villars, 55, quai des Augustins, a Paris.

Le Soleil; par le Père A. Secchi (S. J.), directeur de l'Observatoire du Collége romain, correspondant de l'Institut de France. — 2[e] édition, entièrement refondue.

Première et seconde Parties. — 2 beaux volumes grand in-8°, avec atlas, 1875. — Prix pour les souscripteurs aux deux volumes : 30 francs.

On vend séparément : I[re] Partie. 1 vol. in-8°, avec 150 figures dans le texte et un atlas comprenant 6 grandes planches gravées sur acier (I. *Spectre ordinaire du Soleil* et *Spectre d'absorption atmosphérique*. — II. *Spectre de diffraction*, d'après la photographie de M. Henry Draper. — III, IV, V et VI. *Spectre normal du Soleil*, d'après Angstrœm, et *Spectre normal du Soleil, partie ultra-violette*, par M. A. Cornu); 1875. — Prix : 18 francs.

II[e] Partie. 1 vol. in-8°, avec nombreuses figures dans le texte et planches des *protubérances solaires* en chromolithographie. — Prix : 18 francs. — L'ouvrage est complet aujourd'hui.

ASSAINISSEMENT DE LA SEINE

ÉPURATION ET UTILISATION DES EAUX D'ÉGOUT (1)

Par M. Hip. Stupuy.

Parmi les questions à l'ordre du jour, celle qui a pour objet l'assainissement de la Seine est certainement l'une des plus intéressantes. Une enquête vient d'être faite sur cette importante question par les soins d'une Commission nommée par le préfet de la Seine (2), et, tout d'abord, il convient de féliciter l'administration d'avoir eu l'heureuse pensée de livrer à la publicité, avant qu'aucune solution n'ait été adoptée, tant de documents utiles. C'est là une marque de déférence à laquelle les administrés ne sont pas habitués en France, et il faut souhaiter que ce souci de l'opinion publique entre définitivement dans les mœurs administratives. Disons aussi que cette publication fait le plus grand honneur à l'éditeur M. Gauthier-Villars : d'un livre spécial il a su faire un livre digne de figurer sur les rayons d'un bibliophile.

Hommage rendu à qui de droit, établissons, à l'aide des pièces officielles, l'état des choses.

I

De tous les rapports présentés au Conseil municipal, de tous les documents émanant soit des Commissions scientifiques, soit des travaux individuels, soit de l'enquête elle-même, un fait capital se dégage, à savoir que, depuis la construction des grands collecteurs, les eaux de la Seine sont infectées, et cela sur un parcours qui s'étend depuis Asnières jusqu'à Meulan. Cette infection a été constatée officiellement par des Commissions administratives, par le Conseil d'hygiène et de salubrité, par le Conseil général des ponts et chaussées, et, de ce chef, l'État est intervenu pour mettre la Ville de Paris en demeure de supprimer les causes d'infection dans le plus bref délai possible.

En effet, deux véritables rivières jettent en Seine par les bouches de Clichy (spéciale aux eaux d'égout) et de Saint-Denis (par laquelle afflue une partie des matières de vidanges de la voirie de Bondy), un cube journalier moyen d'environ 260,000 mètres cubes, soit à peu près 3 mètres cubes à la seconde, dont les cinq sixièmes à Clichy (2^{mc}.500) et le sixième à Saint-Denis (0^{mc}.500) ; c'est, par an, un cube total de 95 millions de mètres cubes d'eaux impures versées en Seine. Il suffit de jeter les yeux sur le tableau suivant pour se rendre compte, et du débit annuel, et de la composition moyenne des eaux des deux grands collecteurs :

COLLECTEUR DE CLICHY

Débit en vingt-quatre heures, 216,000 mètres cubes (moyenne des analyses des eaux en 1875).

(1) Publication de la préfecture de la Seine. — 3 vol. in-8° jésus, avec cartes et plans, chez Gauthier-Villars, éditeur. — Prix : 25 francs.

I. Documents administratifs, avec 9 planches, dont 4 en chromolithographie.
II. Enquête, avec 3 planches en chromolithographie.
III. Annexes avec 5 planches, dont 3 en chromolithographie.

(2) Membres de la commission : MM. Bouley, de l'Institut, président ; Banderali, Beau, Callon, Delesse, Laizier, Lagneau, Orsat, Paget, Perlier, Ulysse Trélat ; Schlœsing, rapporteur.

MATIÈRES MINÉRALES DANS 1 MÈTRE CUBE		
Solubles.	Insolubles.	
0k.683	1k.392	Total......... 2k.075

MATIÈRES ORGANIQUES					
Solubles.		Insolubles.			
Azote déduit.	Azote.	Azote déduit.	Azote.	Azote total.	
0k.322	0k.029	0k.714	0k.024	0k.053	Total......... 1k.089
					Total... 3k.164

COLLECTEUR DE SAINT-DENIS

Débit en vingt-quatre heures, 43,200 mètres cubes (lorsqu'il reçoit les eaux de Bondy).

MATIÈRES MINÉRALES	MATIÈRES ORGANIQUES		
Totales.	Azote déduit.	Azote.	
1k.943	1k.378	0k.140	Total......... 3k.461

Or, veut-on savoir les inconvénients du déversement de ces eaux en Seine? M. Schlœsing, dans un très-remarquable et très-savant rapport (1), établit avec autorité, en premier lieu, que la *constitution minérale* du fleuve n'est pas sensiblement modifiée par les apports des collecteurs; en second lieu, et par conséquent, que les causes d'infection résident exclusivement dans les *matières organiques solubles et insolubles.* C'est donc sur ce dernier point qu'il porte toute son attention. Après avoir montré que la décomposition des êtres organisés est, en définitive, une combustion; que, à cet égard, tous les phénomènes peuvent être rapportés à deux types : la combustion avec excès d'air et la combustion où l'air fait défaut, et enfin que la série des réactions n'est, à aucun moment, insalubre là où l'oxygène peut entrer directement en fonction, il écrit : « Il n'en est pas de même quand l'accès de l'oxygène est nul ou insuffisant : les phénomènes de combustion lente sont remplacés alors par ceux de la putréfaction, et les produits qui en résultent sont éminemment insalubres; à défaut d'oxygène gazeux, libre, la substance organique prend de l'oxygène déjà combiné dans l'eau, dans les sulfates, dans les nitrates; elle extrait l'oxygène de ces combinaisons et s'en empare, mais non sans résistance; aussi ne trouve-t-elle pas ainsi tout l'oxygène qu'il lui faudrait pour être *brûlée* complétement. Sa combustion est donc imparfaite : elle exhale de l'hydrogène, de l'hydrogène carboné, de l'hydrogène sulfuré, de l'oxyde de carbone, gaz destinés à une combustion ultérieure sous l'action des forces naturelles. L'azote devient libre en partie; le reste se combine à de l'hydrogène et forme de l'ammoniaque. Les eaux d'égout nous offrent des exemples très-nets des deux sortes de combustion. Sont-elles emmagasinées et au repos dans des réservoirs, ou bien versées dans un milieu peu oxygéné, comme l'*eau d'un fleuve*. ne trouvant pas dans ces conditions la quantité d'oxygène nécessaire pour la combustion complète de leur matière organique, elles deviennent le siége d'une putréfaction intense; mais sont-elles répandues à la surface du sol, pour se répartir ensuite dans son intérieur et y entrer en contact intime avec l'air, alors la combustion est simple, directe et absolument inoffensive. »

Eh bien! que se passe-t-il en Seine, milieu peu oxygéné et dans lequel les collecteurs déversent 260,000 mètres cubes d'eaux sales, précisément aux points où, selon la juste remarque de M. Ronna (2), le courant est réduit et où le débit, en temps de basses eaux, n'est que de 6 millions de mètres cubes? Il se passe ceci : c'est que si les eaux du fleuve contiennent de Corbeil à Auteuil, c'est-à-dire avant l'afflux des égouts de la banlieue au-dessous de Paris et des grands collecteurs, si ces eaux, dis-je, contiennent alors une moyenne de 8cc.6 d'oxygène par litre, elles n'en contiennent plus :

(1) ENQUÊTE, t. Ier, p. 16 et 17.
(2) *Egouts et irrigations*, par A. Ronna. — Paris, Baudry, éditeur, rue des Saints-Pères, 15.

A Asnières que	5.3
Clichy	4.6
Saint-Ouen	4.0
Saint-Denis	2.0
La-Briche	1.0
Épinay	1.0
Argenteuil	1.4

et qu'elles ne reprennent un taux à peu près normal qu'à Mantes (1). C'est péremptoire. Les eaux d'égout ne trouvent pas, dans la partie du fleuve qu'elles polluent, la quantité nécessaire d'oxygène pour la combustion complète de leur matière organique, et, sur un parcours considérable, elles exhalent, quoi? de l'hydrogène, de l'hydrogène carboné, de l'hydrogène sulfuré, de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire autant d'éléments nauséabonds, insalubres, fermentescibles, dont un seul, l'hydrogène sulfuré, par exemple, constituerait un veritable danger. Un chimiste distingué, M. Maxime Paulet, rappelle, dans un livre trop peu connu (2), les expériences de Thenard et de Dupuytren, qui ont démontré l'action vénéneuse, toxique, de ce dernier gaz. « L'air, dit-il, qui contient $^1/_{500}$ de son volume d'hydrogène sulfuré détermine l'asphyxie d'un oiseau qui le respire; à la dose de $^1/_{300}$, un chien est frappé de mort; $^1/_{250}$ tue un cheval (3). Chaussier et Nysten ne tardèrent pas à faire voir que l'asphyxie pouvait même se produire, quoique plus lentement, lorsque le corps seul d'un animal était plongé dans une atmosphère hépatique au-dessus de laquelle il élevait sa tête; le gaz pénètre à travers les pores de la peau, s'introduit dans la circulation sanguine où il exerce ses ravages. » Orfila a effectivement démontré que l'hydrogène sulfuré reste fort peu de temps dans les organes respiratoires, qu'il s'unit au sang, dont il change soudain la composition et la couleur, qui devient verdâtre.

La Seine ainsi infectée par les seules eaux d'égout, que sera-ce donc si, le système actuel des vidanges étant supprimé comme il en est question, toutes les matières excrémentielles viennent un jour s'y ajouter? Un de nos conseillers municipaux des plus instruits, M. Vauthier, a fait voir par des chiffres (4) que, si la totalité des vidanges était mêlée aux eaux d'égout, le dosage de cette eau en azote s'élèverait de 43 à 72 grammes au mètre cube; la proportion d'azote augmenterait de deux tiers. Et cela n'est pas indifférent, en dépit de l'opinion contraire manifestée par M. le directeur des eaux et égouts.

Mais il y a plus :

Les détritus solides se déposent, avec les matières minérales, et forment des bancs de vase. « Ces bancs, selon M. Schlœsing, sont presque continus de Clichy à Marly; leur épaisseur est fréquemment de 1 mètre; elle va en certains endroits jusqu'à 2 mètres. On conçoit sans peine que, le niveau du fleuve venant à baisser, les bancs de vase émergent en partie, et que, placés alors dans les conditions des vases des marais, ils en acquièrent les propriétés malfaisantes. Au reste, la vase n'a pas besoin d'être exposée à l'air pour devenir une cause d'insalubrité; au fond de l'eau, elle est le siége d'une putréfaction très-active, surtout en été. Les matières organiques solubilisées passent dans l'eau du fleuve, non sans contribuer à sa pollution; les produits gazeux se réunissent d'abord au sein de la vase; puis, quand leur poussée est assez forte, ils s'en échappent et montent à la surface, où ils forment des bulles quelquefois énormes. MM. les ingénieurs de la Ville ont recueilli ces gaz et les ont analysés à leur laboratoire de Clichy; leur composition n'est autre que celle des gaz des marais. » Or, la présence de ces bancs impurs nécessite annuellement des frais considérables de dragage. En 1874, le budget de la Ville de Paris portait un crédit de 180,000 francs pour le dragage aux embou-

(1) Voir les analyses d'eau de Seine publiées par M. Boudet. Académie des sciences, 16 novembre 1874.

(2) L'*Engrais humain*, par Maxime Paulet.

(3) Il paraît évident aujourd'hui que les quantités ci-dessus indiquées sont insuffisantes pour causer l'asphyxie des animaux auxquels elles se rapportent; mais il est constant que ces gaz exercent sur l'économie animale l'action la plus funeste.

(4) Rapport au Conseil municipal, 1875.

chures des collecteurs. Les frais occasionnés par cette opération atteignent aujourd'hui 200,000 francs par an, et ce n'est là qu'un palliatif.

Il y a plus encore :

Parvînt-on à débarrasser les eaux d'égout des matières organiques solides avant leur arrivée en Seine, la matière organique soluble, d'autant plus à redouter qu'elle est plus avide d'oxygène, laisserait le fleuve insalubre au premier chef, et le rapport de M. Schlœsing constate à ce propos que « l'existence des ferments solubles à côté des ferments figurés autorise à penser que l'organisme humain peut être atteint par des matières *simplement solubles*, aussi bien que par des microzoaires ou des microphytes. » En Angleterre, où l'on a exigé un degré de purification préalable des eaux déversées dans les rivières, on a cependant reconnu l'impossibilité de fixer les doses réelles sous lesquelles elles sont ou ne sont pas dangereuses, et l'on a indiqué simplement une proportion limite (1). Mais les commissaires de l'enquête ordonnée par le Parlement ont pris le soin de déclarer, en fixant cette proportion limite, que les chiffres proposés n'avaient, dans l'état actuel de la science, *aucune valeur absolue* quant à l'impureté des eaux.

Telle est la situation depuis l'établissement des collecteurs. Aussi les membres de la Commission d'enquête n'hésitent-ils pas, en ce qui concerne le déversement des eaux d'égout, à conclure comme suit :

« 1° L'infection de la Seine par les eaux d'égout de Paris est un fait absolument incontestable ;

« 2° Les causes de l'infection résident dans les matières organiques des eaux d'égout solubles et insolubles ;

« 3° Lors même que les matières insolubles seraient éliminées, les matières solubles suffiraient pour corrompre les eaux de la Seine.

« 4° Il est indispensable que les eaux d'égout soient dépouillées des matières organiques avant d'être admises dans la Seine. »

C'est là un fait d'urgence auquel la Ville de Paris ne saurait se dérober.

II

Elle n'y songe pas d'ailleurs. Certes, il faut le reconnaître, l'administration municipale n'avait pas attendu la mise en demeure de l'État pour se préoccuper de la corruption des eaux de la Seine. L'historique des travaux entrepris pour y remédier en porte témoignage.

Dès 1867, la Ville de Paris établissait un service d'essai des eaux d'égout et faisait étudier à Clichy les procédés possibles d'épuration ou d'utilisation de ces eaux. En 1868, elle transportait ses expériences dans la plaine de Gennevilliers, appelait à son aide les cultivateurs mêmes de la plaine, et, comme le dit M. Callon (2), « abordait ainsi le problème sur le terrain que la topographie et la géologie indiquaient comme emplacement probable de la solution définitive. » En 1869, une lettre du ministre des travaux publics, s'appuyant sur les plaintes des riverains et celles non moins pressantes du Conseil général de Seine-et-Oise, enjoignait au préfet de la Seine « de continuer les expériences en les développant. » La guerre de 1870 vint tout arrêter. Mais, en 1871, l'administration municipale ayant été réorganisée sur de nouvelles bases, les essais d'utilisation furent repris, et, depuis lors, le Conseil municipal élu n'a pas cessé d'accorder son concours. D'où vient donc que les inconvénients résultant du déversement des eaux d'égout en Seine ont été, chaque année, en s'accusant davantage? M. Ronna a raison quand il affirme, dans l'ouvrage remarquable précédemment cité, que la question se présente sous deux aspects tout à fait différents. Poursuit-on, demande-il, uniquement l'assainissement du fleuve, *devoir municipal*, ou bien l'assainissement

---

(1) *Rivers' Pollution commissionners.* Rapports de 1870 à 1874.

(2) Rapport au Conseil municipal.

par l'utilisation agricole, devoir municipal *et social* (1)? Je pense avec lui que, jusqu'à ces derniers temps, le premier aspect de la question a dominé le service administratif.

Examinons à ce point de vue ce qui a été fait et ce qu'on se propose de faire.

Dès le début, les ingénieurs de Paris étudièrent certains procédés, la filtration, la décantation, la dilution, qui, en général, donnent de bons résultats quand il s'agit de volumes d'eau peu importants; mais ils ne tardèrent pas à s'apercevoir qu'ils étaient insuffisants pour un débit qui, nous l'avons vu, atteint près de 300,000 mètres cubes par jour. Ils s'attachèrent ensuite à l'examen des procédés chimiques d'épuration : parmi les agents proposés (la chaux, le perchlorure de fer, le phosphate de magnésie, etc.), un seul, le sulfate d'alumine, parut se rapprocher d'une solution pratique; mais, outre que l'emploi de cet agent laisse la purification incomplète (les matières organiques solubles dans l'eau ne sont pas précipitées par le sulfate d'alumine), la dépense occasionnée se trouva être d'environ 1 centime par mètre cube, soit environ 3,000 francs par jour; il faut ajouter que l'épuration chimique néglige entièrement la question de l'utilisation des eaux et ne produit guère qu'un engrais sans valeur. Quant aux dragages, palliatifs nécessaires, mais fort coûteux, il va de soi qu'ils ne pouvaient à aucun titre être érigés en solution. Déjà, d'ailleurs, les travaux de M. Frankland, travaux devenus classiques, avaient démontré, en Angleterre, l'insuffisance de l'épuration, soit par la filtration simple, soit par les procédés chimiques. Elle fut abandonnée.

Que faire donc des eaux d'égout, étant admise l'impossibilité de continuer à les jeter telles quelles dans la Seine? Nombre de systèmes furent proposés, et j'en emprunte la nomenclature et la critique au Rapport publié le 12 décembre 1874 par la Commission des travaux publics (2) :

1° *Prolongement des égouts collecteurs jusqu'à la Seine maritime ou jusqu'à la mer.* — Ce projet entraînerait à des dépenses énormes, tout en reportant l'infection sur un point de nos côtes (3).

2° *Prolongement des égouts collecteurs jusqu'au confluent de l'Oise.* — L'augmentation du débit dû à l'Oise ne ferait qu'étendre et déplacer l'infection sans en détruire les causes prédominantes, c'est-à-dire les matières fermentescibles.

3° *Dilution des eaux d'égout dans l'intérieur des collecteurs ou à leur débouché par addition d'eau claire.* — La dilution aurait simplement pour effet, comme ci-dessus, d'étendre l'infection sur un espace plus considérable. Ce procédé, comme les deux précédents, ne permettrait,

---

(1) *Égouts et irrigations*, p. 397.

Le service de la navigation a dragué dans les proportions suivantes :

	Mètres cubes, nombres ronds.
1868	69.000
1869	58.000
1870	57.000
1871	64.000
1872	66.000
1873	82.000

(2) *Documents administratifs*, document n° 4, p. 92.

(3) M. Belgrand, directeur des eaux et égouts, fait, au cours de l'enquête, cette objection qui nous paraît capitale : « De Paris à Canteleu, la différence du niveau de la Seine est d'environ 22 mètres. Or, dans le parcours de 144 kilomètres vous passez huit fois la Seine en siphon en employant chaque fois vingt-six tubes de 1 mètre de diamètre : en supposant que la perte de charge pour chaque traversée de la Seine soit de 0.60, cela fait pour les huit passages 4.80 de perdus; restent 17.20 pour les 144 kilomètres, soit une perte moyenne d'environ 0.12 par kilomètre. (*Procès-verbaux*, p. 119.)

Et M. Schlœsing écrit à bon droit dans son rapport : « La perte de $0^{m}.10$ par kilomètre admise dans le projet n'est que le tiers de celle qui serait nécessaire pour assurer l'entraînement des matières solides; cette insuffisance amènerait la stagnation des dépôts et de fréquents curages; les cultivateurs qui voudraient employer les eaux pour l'irrigation seraient obligés de les élever chez eux par des machines. »

du reste, aucune utilisation par l'agriculture des matières fertilisantes contenues dans les eaux d'égout.

4° *Filtration des eaux d'égout à travers des substances diverses.* — Cette opération donne toujours un résultat incomplet : les matières solides argileuses et les matières dissoutes passent à travers les filtres. Ceux-ci exigent un entretien continuel et constituent, avec leurs bassins annexes, un danger sérieux pour la salubrité publique. L'opération est en même temps coûteuse, spécialement au point de vue de l'exploitation.

5° *Établissement, aux débouchés des collecteurs, de grands bassins de décantation par simple action de la pesanteur.* — Il faudrait donner aux bassins de très-grandes dimensions, créer par suite de vastes foyers d'infection ; l'épuration par simple action de la pesanteur serait des plus imparfaites, et le maniement des dépôts présenterait de graves inconvénients.

Aucun de ces systèmes ne fut adopté. Restait l'épuration par le sol et, par suite, l'utilisation par l'agriculture des principes fertilisants.

Les premiers essais eurent lieu sur un champ d'une superficie de 1 $^1/_2$ hectare environ, situé à Clichy (rive droite) : des pompes à vapeur envoyaient journellement, dans une cuvette placée à l'extrémité du champ, un volume de 500 mètres cubes de *sewage;* ces essais démontrèrent, d'une part, l'inefficacité de l'épuration au sulfate d'alumine ; d'une autre part, que la tentative d'utilisation agricole, bonne en soi, devait être faite sur une plus grande échelle et dans de meilleures conditions.

La presqu'île de Gennevilliers (rive gauche) se présentait alors comme une sorte de vaste banc de sable, avec quelques couches argileuses voisines surtout des berges de la Seine. Cette presqu'île fut choisie comme favorable de tous points aux nouvelles expériences. Il fallait passer la Seine. On installa des machines et des pompes, des conduites furent logées sous les trottoirs des ponts de Clichy, et 5,000 à 6,000 mètres d'eau d'égout vinrent se distribuer sur un certain nombre d'hectares de la plaine de Gennevilliers, y compris 6 hectares appartenant à la ville. A la fin de 1869, 120,000 mètres d'eau se trouvaient mensuellement consacrés à la culture, et les bassins d'épuration, devenus inutiles, étaient fermés. Plus tard, le Conseil municipal de Paris vota, sur le rapport de M. Callon, un premier crédit de 1 million, puis en 1874 un autre de 1 million encore, à l'effet de construire : 1° des galeries de dérivation entre la Chapelle et Saint-Ouen et entre le collecteur de Clichy et l'usine élévatoire; 2° des usines et des machines élévatoires; 3° des conduites en fonte et en maçonnerie pour amener l'eau des deux collecteurs (de Clichy et d'Oise) dans la plaine de Gennevilliers (1). Ces constructions permirent bientôt de déverser 80,000 mètres cubes par jour sur la presqu'île; si bien qu'aujourd'hui le double système d'épuration par le sol et d'utilisation agricole paraissant avoir donné les résultats espérés, l'administration songe à l'appliquer à la totalité des eaux des collecteurs. Un premier projet appliquait cette totalité des eaux de Paris à la seule plaine de Gennevilliers ; mais actuellement, renonçant à l'irrigation exclusive de la presqu'île, irrigation qui, selon les hommes les plus compétents, donnerait à l'hectare *des doses dix et vingt fois supérieures à celles que les récoltes réclament* (2), actuellement, dis-je, l'administration propose de porter sur les terrains domaniaux de la forêt de Saint-Germain le volume non utilisé des eaux qui se déversent encore dans le fleuve. Il y a entre Maisons-Laffitte et Saint-Germain, dans la forêt, 1,500 hectares environ, et dans la plaine d'Achères 900 hectares de de terrain dont la constitution est favorable à l'absorption. Ce dernier projet, sur le rapport de M. Vauthier, a été pris en considération par une délibération du Conseil municipal en date du 2 mars 1876. La question en est là.

Toutefois, pendant que l'entreprise se développait ainsi, nombre de plaintes, nombre d'objections s'élevaient contre le système même de l'irrigation. Sans nier ce fait évident que le sol est l'épurateur le plus parfait des eaux chargées de matières organiques, les opposants fondaient leurs réclamations, les uns sur le médiocre résultat obtenu à la fois quant à l'épu-

(1) Rapport de M. Lauth au Conseil municipal, 1875.
(2) Ronna.

ration et à l'utilisation agricole, les autres sur l'insalubrité provoquée par l'irrigation, laquelle serait cause d'une élévation de la nappe souterraine, d'autres enfin sur la dépréciation des propriétés par suite et de l'insalubrité, et des inondations, et des émanations. De là l'enquête ordonnée. Nous allons la suivre sur ces différents points et indiquer rapidement les raisons par lesquelles la Commission, réfutant les critiques, combattant les préjugés, établissant la réalité, arrive, elle aussi, à des conclusions favorables au projet.

Et, tout d'abord, écartons la confusion que l'on fait généralement en associant le sol et les plantes comme agents épurateurs : le sol nu, sans végétation, suffit pour une purification parfaite; les plantes, qui organisent la matière minérale, n'absorbent pas les substances organiques en quantité notable, et si elles concourent à l'épuration, c'est par l'évaporation : « elles dépensent une partie de l'eau versée sur le sol et servent ainsi à l'évacuation des liquides (1). » L'épuration des eaux et leur utilisation sont donc deux questions différentes.

Épuration. — Des eaux impures sont-elles versées sur un sol meuble, deux effets se produisent : 1° Les matières insolubles sont d'abord arrêtées par la surface qui remplit ici l'office d'un filtre ; seules, quelques particules ténues franchissent ce premier obstacle et vont se fixer un peu plus bas; 2° l'eau, débarrassée des matières insolubles, descend plus profondément, le sol s'en imbibe, chaque particule de terre s'enveloppe d'une couche liquide extrêmement mince; ainsi divisée, l'eau présente à l'air confiné dans le sol une surface énorme et alors la combustion de la matière soluble s'opère. M. Schlœsing indique, en effet, deux mouvements dans le mécanisme de l'épuration : celui de l'eau, celui de l'air. « Le mouvement de l'eau, ajoute-t-il, se décompose en trois temps : la distribution des eaux impures à la surface, la filtration à travers le sol épurateur, l'évacuation des eaux épurées, c'est-à-dire l'arrivée, le travail, le départ. Le mouvement de l'air consiste en échanges entre le sol et l'atmosphère, ayant pour effet de renouveler constamment la provision d'oxygène dans le sol, à mesure qu'elle est consommée par la combustion des impuretés de l'eau. De là, comme il est facile de le comprendre, la nécessité de régler l'irrigation, celle de choisir utilement le sol sur lequel il s'agit d'opérer, celle enfin de laisser séjourner l'eau dans le sol, sans jamais l'y accumuler toutefois assez de temps pour une complète épuration. Le temps nécessaire a été déterminé par des expériences directes.

Depuis les travaux du docteur Frankland qui, je le répète, font autorité, le pouvoir épurateur du sol ne fait plus doute ; c'est au savant anglais, d'ailleurs, qu'on doit l'expérience par laquelle ce pouvoir est déterminé. Les lecteurs du *Moniteur scientifique* nous saurons gré de la rappeler.

« Un tube vertical de 25 à 30 centimètres de diamètre sur 2 mètres de long et dont l'extrémité inférieure s'appuie sur du gravier contenu dans un bassin est rempli avec la terre dont il s'agit de reconnaître le pouvoir. Chaque jour, on verse sur la terre un volume connu et constant d'eau d'égout, assez faible pour que l'épuration soit parfaite, et on continue le même régime pendant plusieurs semaines; puis on passe à une dose journalière d'eau d'égout plus élevée et on la maintient encore pendant plusieurs semaines, et ainsi de suite, en augmentant toujours la dose, jusqu'à ce que l'analyse des liquides filtrés annonce qu'on a atteint la dose maxima à partir de laquelle l'épuration est imparfaite. La capacité du tube étant d'ailleurs connue, on calcule sans peine la dose correspondant à 1 mètre cube de terre (2). » M. Frankland, qui a opéré avec de l'eau de Londres, est arrivé aux résultats suivants :

1 mètre de sable épure par jour 25 et même 33 litres;

1 mètre de sable mêlé de craie épure par jour les mêmes quantités;

Des terres sableuses, argileuses, tourbeuses ont donné des résultats égaux et même supérieurs.

On peut donc calculer la surface nécessaire à l'épuration d'un volume d'eau d'égout produit journellement; en Angleterre, par exemple, on est arrivé à en faire épurer, sur des surfaces limitées, des quantités considérables, soit jusqu'à 200,000 mètres cubes par an et par hectare,

---

(1) Rapport de M. Schlœsing.

(2) Frankland. *On some points in the analys of potable Waters.* (*Journal of the chemical society.*)

le sol ayant une épaisseur utile de 1m.8 à 2 mètres (1). A l'usine de Clichy, des expériences faites par la méthode Frankland ont confirmé tous ces faits. Aussi la Commission, tout en insistant sur la nécessité de drainer les terrains irrigués pour empêcher la stagnation des eaux, était-elle scientifiquement en droit de conclure :

« Que l'épuration par la combustion des matières organiques dans le sol est le seul procédé connu donnant des résultats satisfaisants. » Elle affirme en même temps, il est vrai, que, pour que les résultats soient complets, l'opération doit être *bien conduite;* mais cela concerne M. le directeur des eaux et égouts, et il lui appartient d'en prendre bonne note.

Utilisation. — Sur ce point, essentiellement d'ordre agronomique, toutes les dénégations plus ou moins intéressées viennent se heurter contre un fait désormais acquis : l'irrigation a transformé la plaine de Gennevilliers, sol autrefois aride, en une terre fertile portant de riches récoltes.

Certes, les préjugés contre l'emploi, je ne dirai pas des eaux d'égout seulement, mais de toute espèce d'engrais humain, ne datent pas d'aujourd'hui ; M. Maxime Paulet, en son livre si instructif de l'*Engrais humain*, nous en a donné l'historique. Cet historique, je ne le referai pas ici ; je rappellerai seulement qu'au XVIIe siècle encore il y avait des voieries distinctes pour les *immondices* et pour les *matières fécales* et que, s'il était permis aux cultivateurs, par les règlements administratifs, de recueillir les premières, il était défendu *aux jardiniers, de même qu'à tous ceux qui faisaient croître des plantes potagères*, de se servir des autres, dans la crainte « qu'elles ne fissent naître des fruits gâtés, indignes d'entrer dans le corps humain. » Au XVIIIe siècle même, les règlements portaient à cet égard des prescriptions formelles :

1° Les vidanges déposées dans les bassins publics ne pouvaient être utilisées qu'après avoir subi un repos de trois années au moins; il fallait tout ce temps pour les *confire* ou les *mûrir* (2) ;

2° Les cultivateurs n'avaient la faculté de répandre ces substances que sur les terres dans lesquelles n'étaient point récoltés des produits destinés à l'alimentation de l'homme (3) ;

3° Il était expressément défendu aux jardiniers de fumer leurs terres avec cet engrais.

Il est vrai que les cultivateurs et même les jardiniers, ayant observé que les plantes soi-disant empoisonnées par l'engrais humain ne se portaient que mieux et fructifiaient plus abondamment, se rendaient coupables de nombreuses infractions aux règlements alors en vigueur, et cela malgré les peines quelquefois sévères infligées aux contrevenants (4).

Tout se tient. Une mauvaise pratique vient toujours d'une vicieuse théorie. Ce curieux passage, que j'emprunte à M. Paulet, en rend témoignage : « Les anciens écrivains agricoles ont conservé toute leur puissance jusqu'au XVIe et même au XVIIe siècle; on ne voyait que par leurs yeux : c'était encore l'âme de la terre ou l'esprit vivificateur du monde qui, en pénétrant dans les plantes, leur communiquait la vie. Les plantes avaient quelques-uns des goûts manifestés par les animaux : comme eux, elles repoussaient une mauvaise nourriture, fétide, malfaisante, pleine de *malice;* car il n'y avait que trois âmes au monde : celle des plantes, qui réside dans les racines (*in stirpibus*), lesquelles puisent la nourriture, la transmettent aux

---

(1) Voir (*Rivers' Pollution commissioners*, London, 1874) l'application qui a été faite par Bailey-Denton à Merthyr-Tydfil en 1870.

(2) Les *Géoponiques* fixaient à quatre années la durée de ce repos préalable.

(3) Ils suivaient en cela Columelle, lequel défend de faire servir les déjections humaines dans les jardins potagers.

(4) M. Paulet cite des exemples. En 1642, sept où huit habitants de Pantin furent dénoncés comme répandant sur leurs terres des vidanges récentes; ils furent condamnés, pour ce fait, à payer chacun quatre livres parisis d'amende : la sentence fut lue à l'église le dimanche, après le prône. — En 1667, un vidangeur nommé Tomay, qui vendait le fruit de ses opérations aux cultivateurs, fut condamné à payer une amende de quatre livres parisis; il reçut en même temps défense de déposer ailleurs qu'à la voirie spéciale les matières par lui extraites, et il fut menacé de punition corporelle.

organes supérieurs et rejettent ce qui n'est point fixé; — l'âme des animaux qui est double, puisqu'elle renferme à la fois cet esprit nourricier (*anima altrix*) reconnu chez les plantes, et surtout l'*anima sentiens*, source des nobles instincts chez les animaux; — l'âme seule de l'homme est raisonnable. » Mais comme les animaux et les végétaux obéissaient ensemble à la même *force nourricière*, ils devaient être pareillement impressionnés par les substances infectées. Tous les écrivains agricoles de l'époque acceptent plus ou moins, avec des nuances, cette pensée d'assimilation des deux règnes organiques, et, à peu de chose près, leur doctrine est encore celle du livre des *Prouffits champestres et ruraulx* (1), livre dans lequel on lit que « le lieu où la plante est née est comme la matrice ès-bêtes; que l'humeur proportionnée en ce lieu, soit ainsi comme le sang donné aux petits qui sont dedans le corps d'icelles; que les plantes trayent leur nourriture pure et convenable pour elles, et pour ce qu'elles n'ont ventre, ne veines, mais petits, subtils pertuis (trous) imperceptibles, la terre leur est pour le ventre et laissent dedans toute leur ordure et impureté, soit seiche, soit moiste; et fichent en terre leurs racines pareilles à leur bouche. »

N'est-il pas curieux, au moment où l'administration contemporaine s'inspire de la science réelle et démontrable, de trouver chez les opposants une psychologie semblable à celle qui avait cours il y a cinq ou six siècles?

La Commission n'a pas admis ce panthéisme agronomique, rajeuni pour les besoins de la cause de quelques particuliers troublés dans leurs habitudes ou lésés dans leur routine, et nous espérons bien que les magistrats municipaux feront comme elle.

Mais voyons l'opinion des hommes de science.

« La restitution, dit M. Schlœsing, est la condition d'une production indéfinie. » Comment donc se fait cette restitution? Les plantes remplissent, dans l'ordre naturel, un rôle opposé à celui des animaux : ceux-ci détruisent les corps organiques et celles-là les recomposent. Et elles les recomposent en s'assimilant les éléments que l'on trouve dans toutes les plantes, à savoir : du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Or, les végétaux ne se nourrissant que de substances inorganiques élaborées dans le sol et dans le milieu qui les entoure (2), le principal moyen de faire produire le sol, c'est de lui fournir de l'engrais qu'il se charge, en vertu des phénomènes de la combustion, de convertir précisément en ces mêmes aliments qui sont nécessaires à l'existence des plantes. La loi naturelle veut donc, comme le dit encore M. Schlœsing, « que les principes fertilisants contenus dans les débris des êtres organisés retournent aux champs d'où ils sont sortis. » Ce fait admis, il ne s'agit plus, pour savoir si les eaux d'égout sont utiles au sol ou non, que de rechercher quels principes fertilisants elles peuvent restituer au sol. Consultons le rapport : « Les deux collecteurs rejettent en Seine, chaque année, 5,400,000 kilogrammes d'azote, représentant une valeur de 13 à 14 millions. Laissant de côté la potasse et les phosphates pour ne considérer que l'azote, on calcule que ces 4,500,000 kilogrammes d'azote équivalent à 1,200 millions de kilogrammes de fumier de ferme au titre de 0,0045 d'azote et représentent la fumure de 40,000 hectares à raison de 30,000 kilogrammes par hectare et par an, ce qui dépasse beaucoup la moyenne des fumures en France (3). » Par là est démontré que les eaux d'égout ont une réelle valeur agricole. Mais, comme on n'en peut pas extraire les principes qu'elles contiennent en dissolution, pour les utiliser il faut irriguer. Une seule difficulté subsiste, celle de disposer d'une superficie assez grande pour l'utilisation de l'afflux entier des collecteurs.

Et qu'on n'objecte pas une inévitable obstruction du sol par l'usage prolongé de l'irrigation. La Commission, voulant avoir des preuves directes, a fait analyser des sols de Genne-

(1) Pierre de Crescens (traduction de 1582).

(2) D'après MM. Verdeil et Risler, l'introduction des matières insolubles dans les végétaux, serait principalement due à l'action exercée par la substance organique brune, l'humus, produit de l'oxydation des résidus des matières végétales dont aucune terre n'est entièrement dépourvue; selon ces chimistes, la silice ou le sable se dissoudrait dans cette liqueur naturelle. M. Schlœsing constate aussi, avec M. Boussingault, qu'il y a dans l'humus une propriété d'exciter la combustion de certaines substances, notamment de l'ammoniaque.

(3) Rapport, p. 40.

villiers irrigués et non irrigués. Des tranchées ont été creusées ; dans ces tranchées on a pris des échantillons du sol, d'abord à la surface, puis de 50 en 50 centimètres, en descendant jusqu'à 2 mètres. L'analyse des échantillons recueillis, ayant pour objet la détermination du carbone et de l'azote, corps qui donnent, dit fort bien le rapporteur, la mesure de la quantité et de la qualité de la matière organique contenue dans le sol, l'analyse a donné les résultats suivants :

	TERRAIN LIMONEUX				TERRAIN GRAVELEUX			
	IRRIGUÉ		NON IRRIGUÉ		IRRIGUÉ		NON IRRIGUÉ	
	CARBONE	AZOTE	CARBONE	AZOTE	CARBONE	AZOTE	CARBONE	AZOTE
Surface...............	2.2	0.23	1.90	0.19	1.63	0.15	1.25	0.10
A $0^m.50$ (profondeur)...	0.83	0.11	0.57	0.07	0.32	0.035	0.16	0.027
A $1^m.00$...............	0.61	0.10	»	0.06	»	»	»	»
A $1^m.50$...............	»	»	»	»	0.04	0.006	0.022	0.004

L'irrigation a donc le meilleur effet sur le sol, lequel n'a rien perdu et ne perd rien de sa porosité naturelle, et rien n'est à craindre si l'évacuation des eaux est convenablement assurée. Et M. Ronna lui-même, si compétent et d'ordinaire si judicieux, exagère quand il nous montre la plaine de Gennevilliers comme destinée à devenir « un dépotoir ». L'argument, recevable quand il s'agissait d'arroser un espace restreint avec la totalité des eaux, est sans force devant le nouveau projet.

Mais les Crescentius de la banlieue insistent : « Les légumes sont magnifiques, mais souffreteux. Choux, navets, betteraves fondent de moitié par la cuisson ; leur sapidité est médiocre et leur puissance alibile est presque nulle ; ils se putréfient rapidement, les bestiaux ne s'en nourrissent pas, etc..... » (1). Ils affirment cela, sans doute ; mais que d'affirmations contraires !

Que dit, sur ce point de fait, la Commission des travaux publics ? ceci :

« Quant au résultat agricole et économique, la Commission a pu constater l'état prospère des cultures irriguées ; elle a vu, dans un certain nombre de parcelles et spécialement sur le domaine municipal, comprenant 5 à 6 hectares loués à divers industriels, les produits les plus variés, depuis les légumes de toutes espèces jusqu'aux fleurs et aux fruits. Dans les terrains courants de la plaine, la culture des légumes est prédominante ; les champs de choux et d'artichauts ont spécialement attiré l'attention de la Commission. Un certain nombre de terrains sont consacrés à des plantes industrielles parmi lesquelles on remarque la menthe poivrée, distillée dans l'usine voisine d'un parfumeur, M. Chardin-Hadancourt. Sur les limites du périmètre irrigué, la grande culture emploie les eaux comme fumure ou comme arrosage d'été ; des seigles coupés en vert, des betteraves à bestiaux, des légumes, et enfin quelques prairies voisines du bord de la Seine sont soumises à l'irrigation ; les luzernes présentaient encore au mois d'octobre, au moment de la visite de la Commission, un aspect vivace et en étatent à leur quatrième ou cinquième coupe ; les betteraves à bestiaux s'exploitaient et donnaient des rendements voisins de 100,000 kilogrammes à l'hectare. D'après les renseignements transmis, la valeur locative des terrains irrigués a subi une hausse sensible depuis leur transformation. D'une valeur de 90 à 120 francs l'hectare, ils ont atteint 200, 300 et même 400 francs. La ville de Paris loue son domaine à raison de 5 centimes le mètre carré, soit 500 francs l'hectare (2). »

Que dit le Conseil général des ponts et chaussées ? ceci :

(1) *Annexes*, p. 83.
(2) *Documents administratifs*, p. 120.

« Pour remédier à l'infection de la Seine par les eaux des égouts de Paris, on doit regarder comme le plus efficace, le plus économique et le plus pratique de tous les moyens actuellement connus celui qui consiste dans l'emploi de ces eaux à l'*irrigation des cultures* et dans leur traitement par infiltration à travers un sol suffisamment perméable (1). »

Que dit le Conseil d'hygiène publique et de salubrité? ceci :

« Le sol et l'atmosphère entretiennent la végétation à la surface de la terre, les végétaux entretiennent la vie des hommes et des animaux *qui doivent rendre au sol et à l'atmosphère les éléments fertilisants* d'une végétation nouvelle, et ainsi se maintient le cycle de la vie. » — « L'opinion des hommes de science les plus autorisés, tels que M. Chevreul, qui en a signalé depuis plus de vingt ans les avantages, M. Würtz, qui, dès 1859, recommandait le filtrage des vinasses à travers des terrains drainés et cultivés, s'est prononcée depuis longtemps en faveur du colmatage et du drainage des terrains en culture. Aucun doute ne peut rester dans les esprits sur l'efficacité de ce procédé d'épuration des eaux et la fertilisation du sol dont l'agriculture intelligente expose incessamment la pratique et les résultats, et qui se rattache intimement aux grandes lois de la nature (2). »

Que dit M. Peteau, rapporteur de la pétition adressée à l'Assemblée nationale contre les irrigations? ceci :

« Les pétitionnaires ne contestent pas que les arrosages pratiqués jusqu'à présent aient développé sur les terres qui les ont reçus une fécondité qu'elles ne possédaient pas et qui a permis d'y créer *une riche culture maraîchère....* Ils ne s'étonnent donc pas de rencontrer parmi les cultivateurs de Gennevilliers un certain nombre d'entre eux qui se montrent satisfaits et qui sollicitent la continuation et même l'extension de ces irrigations (3). »

Que dit M. Krantz au cours de la discussion? ceci :

« Les essais, faits en grand, d'épuration par la culture, ont merveilleusement réussi, car non-seulement elle absorbe les matières infectantes, mais encore elle les transforme en *riches produits agricoles.* — Je ne crains pas de le dire, et je ne crains pas de le prédire, et vous le verrez avant peu quand l'enquête sera poursuivie dans les communes de la presqu'île, un grand nombre de cultivateurs très-intéressants *et très-intéressés* réclameront pour qu'on ne leur enlève pas les eaux précieuses qu'ils parviennent aujourd'hui à si bien utiliser (4). »

Et, en effet, que disent nombre de maraîchers, horticulteurs et cultivateurs de la presqu'île même dans une pétition contradictoire? ceci :

« Nous sommes en mesure de vous certifier que les résultats obtenus ont été surprenants : des terres sans valeur agricole, situées entre le village de Gennevilliers et la Seine, ont été transformées en terrains maraîchers. Ceux d'entre vous qui pratiquent les irrigations ont aujourd'hui entre les mains, comme locataires ou propriétaires, plus de 300 arpents ; ce n'est donc plus là une expérience, c'est une véritable exploitation pratique. *Nos légumes sont excellents*, nous les vendons aux halles, aux casernes, au Grand-Hôtel, etc. Un village, dit les Grésillons, s'est créé au milieu des terrains irrigués, et l'état sanitaire y est excellent. La valeur locative des terres a monté considérablement (5). »

Et M. Chardin-Hadancourt :

« Notre espoir a de beaucoup été dépassé quant à la production des plantes, l'irrigation par les eaux d'égout nous ayant permis d'obtenir *deux récoltes* là où l'on n'en fait ordinairement qu'une, et sans que pour cela *la qualité soit diminuée* (6). »

Que dit, enfin, la Société centrale d'horticulture dont on ne contestera pas, sans doute, la compétence? ceci :

« Les récoltes obtenues sont remarquablement belles : la section l'a constaté sur place ; elles sont en faveur à la Halle de Paris où elles ont un débouché facile et assuré ; elles ont

---

(1) *Documents administratifs*, p. 135.
(2) *Annexes*, p. 14.
(3) *Annexes*, p. 51.
(4) *Annexes*, p. 57.
(5) *Annexes*, p. 44.
(6) Lettre, 1er septembre 1869.

été *constamment suivies année par année* par une commission, pour ainsi dire, permanente de la Société centrale d'horticulture de France; elles ont motivé pour les obtenteurs, dans de nombreuses expositions, des récompenses de premier ordre; aussi elles procurent facilement un produit brut qui oscille entre 4,500 et 8,000 francs l'hectare pour les cultures exclusivement maraîchères concentrées, et 3,500 à 5,000 francs pour les parcelles sises en plein champ et isolément consacrées aux cultures maraîchères (1). »

Partout d'ailleurs où des essais ont été faits en grand, en Lombardie, en Angleterre, les conclusions sont les mêmes. En Lombardie, on fume directement avec le produit vert des latrines; et cependant M. Sismonde, de Genève, dans son Tableau de l'agriculture en Toscane, écrit : « Comme on fume tous *les quinze jours*, les plantes arrivent très-vite à une grosseur démesurée; cette sorte d'engrais ne leur communique *aucun goût désagréable*, et l'on oublie bientôt sa qualité; les vignes même, qui passent pour si délicates sur l'odeur des fumiers et le choix des terrains, surpassent également en bonté comme en beauté les meilleurs qu'on ait jamais vus à Genève ». Le célèbre Arthur Young affirme avoir vu des animaux, dans un pré choisir le lieu fumé avec les matières fécales, parce que *l'herbe est plus belle et plus tendre* (2). M. Maxime Paulet, qui était partisan de l'irrigation bien avant qu'il fût question des collecteurs, s'écrie : « N'oublions jamais que les plaines de Grasse, riches en fleurs parfumées dont les essences sont répandues dans toute l'Europe, sont fécondées par les matières fécales »; et il cite ce mot d'un agronome distingué, de Bosc : « Ce n'est que l'excès qui nuit, un emploi modéré pare à tous les inconvénients (3). »

Une telle unanimité chez les hommes de science et les praticiens répond victorieusement, au point de vue de l'intérêt général, aux oppositions individuelles. Que si certains produits se sont trouvés inférieurs, c'est que l'irrigation a été mal conduite par ceux qui l'ont employée ou donnée avec excès. Il ne reste vraiment, sur le point spécial de l'utilisation, qu'à s'associer au vœu de la Commission recommandant à la ville de réglementer l'usage des eaux et de leur assigner un prix. »

Surélévation de la nappe souterraine. — Il y a peu de choses à dire sur cette question, malgré son importance.

Un fait incontestable et incontesté, c'est que les cotes actuelles du plan de la nappe souterraine constate une surélévation de 2 mètres sur les cotes reconnues en 1858. La carte hydrologique de M. Delesse, les sondages opérés par M. l'ingénieur Dru, les constatations de la Commission elle-même ne laissent aucun doute à cet égard. Cependant l'irrigation n'est pas la cause unique de l'exhaussement du plan d'eau : le barrage de Bezons, le gonflement des nappes par la pluie, interviennent pour une part dans le résultat général; du fait de cet exhaussement on ne se trouve pas moins en présence d'un inconvénient considérable.

Il est certain que, dans ces conditions, il y aurait *inondation* et non plus *irrigation*. et que, l'épuration ne pouvant plus se faire, persister à avoir pour seul objectif, comme au début, de filtrer les 80,000 mètres de *sewage*, ce serait donner raison à M. Ronna qui traite énergiquement cette manière de procéder de système de *gaspillage* et *d'insalubrité*. Mais quoi ! la Commission déclare qu'il importe grandement, quelle que soit d'ailleurs la cause de l'exhaussement, de draîner les terrains irrigués, sans conclure toutefois contre les irrigations. Le principe scientifique de l'utilité des irrigations reste intact, voilà l'important; que si le drainage est indispensable, et il est tenu pour tel, c'est à la Ville, aux agriculteurs et aux propriétaires qu'il appartient d'aviser.

M. Lauth, auteur d'un contre-projet, insinue que c'est en vue des difficultés inhérentes à l'exhaussement du plan d'eau que le projet de Saint-Germain a été présenté (4). Eh bien ! je ne vois pas, pour ma part, la valeur de cette insinuation. Le projet a-t-il été réellement conçu dans l'intention de remédier aux inconvénients signalés? Rien n'était plus opportun,

---

(1) *Annexes*, p. 31.
(2) Tessier. *Annales d'agriculture*, tome V, p. 47.
(3) *Engrais humain*, p. 251.
(4) Rapport au Conseil municipal, 15 novembre 1875.

rien n'était plus légitime; et maintenant que l'enquête a mis hors de cause la puissance chimique du sol et la richesse agronomique des eaux d'égout, M. Lauth doit se rendre compte de la puérilité de certaines de ses critiques.

Salubrité. — M. Schlœsing le déclare ouvertement: «La question de la salubrité domine toutes les autres ». Il serait inadmissible, en effet, que la ville de Paris, pour s'assainir, imposât à ses voisins des foyers d'infection et, avec eux, les incommodités et les maladies qu'ils comportent. Et cependant, c'est là précisément ce qu'on lui reproche d'avoir fait, bravant en cela la morale et la légalité.

L'apparition des fièvres paludéennes dans la presqu'île de Gennevilliers, tel est l'argument capital des adversaires de l'irrigation.

Parmi ces derniers, les docteurs Danet, Bastin et Garrigou-Desarènes ne craignent pas, dans un Mémoire fort détaillé, d'affirmer que Paris, ayant commis la faute, pour se désinfecter, d'empoisonner les localités voisines, se trouve aujourd'hui dans le cas d'avoir à redouter que Gennevilliers, à son tour, « vienne à l'empoisonner de ses effluves *pestilentielles* (*sic*) et épidémiques (1). » C'est, aller, ce semble, un peu vite; car l'existence des fièvres paludéennes, en tant qu'elles procèdent des irrigations, est loin d'être démontrée; et si ces messieurs, qui sont médecins, *affirment*, d'autres, non moins médecins qu'eux, *nient*, et quelques-uns n'osent pas se prononcer. Par exemple, le docteur Bergeron, professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris, qui, après avoir visité les malades et s'être renseigné sur les antécédents, termine ainsi la discussion des faits pathologiques par lui observés :

« La conclusion s'impose d'elle-même :

« L'irrigation du territoire des Grésillons par les eaux d'égout n'a pas pu donner la fièvre aux habitants de Gennevilliers (2). »

Par exemple, le docteur Delpech qui se tient sur la réserve (3).

Voyons pourtant les assertions de l'annexe n° 11.

Le Mémoire hostile considère comme un point de fait les relations de causalité entre les irrigations et la fièvre, et ce fait, ils l'établissent de cette manière : 1° le filtre naturel formé par les sables de Gennevilliers a été obstrué par les matières insolubles des eaux d'égout, jointes aux cheveux, poils, trachées végétales, qui ont formé dans leur masse un feutre impénétrable; 2° le filtre étant engorgé, la surface irriguée est devenue un vaste marais artificiel dont les émanations engendrent la fièvre paludéenne.

Pour justifier leur opinion, les auteurs du Mémoire ont institué une série d'expériences par lesquelles, ayant recueilli des germes au-dessus des surfaces irriguées, ils ont provoqué le développement de ces germes selon la méthode du professeur Eugel; et par-là ils ont constaté la présence dans la presqu'île de la faune et de la flore spéciales aux eaux vaseuses des marais. La nomenclature de cette flore et de cette faune est, à coup sûr, effroyable, effroyable à ce point qu'en la lisant j'éprouvais le regret, jadis manifesté par un certain roi de Portugal, le regret de n'avoir point été dans les conseils du Créateur; j'aurais protesté contre l'apparition de cette multiplicité d'infiniments petits dont l'action allait être si pernicieuse sur la santé de l'homme, chef-d'œuvre de la création, comme chacun sait, lequel n'aurait pas eu à se venger en leur imposant tant de terribles noms. Quoi qu'il en soit, MM. Danet, Garrigou et Desarènes ont cherché ces êtres organisés dans les vapeurs condensées de Gennevilliers, et les y ont trouvés ; or, comme M. Dumas a proclamé, à la tribune académique, que l'on peut reconnaître l'impureté plus ou moins grande des eaux aux espèces qu'elles contiennent, il s'ensuit que les eaux d'égout sont nécessairement coupables de l'éclosion de la fièvre. Que si, d'aventure, la fièvre existait dans la presqu'île de Gennevilliers avant les irrigations, tant pis pour les eaux d'égout, elles sont coupables tout de même (4).

---

(1) *Annexes*, p. 76.

(2) *Annexes*, p. 69.

(3) Procès-verbaux de la Commission.

(4) « Deux décès sont attribués à la fièvre intermittente, tous deux en 1871, alors qu'on ne faisait pas d'irrigations. » (Docteur Bergeron.)

M. Schlœsing, qui, lui aussi, et autant que personne, se préoccupe de la salubrité, répond :

1° « Que l'obstruction du sol par les matières solides des eaux d'égout est une erreur manifeste. »

Et, en effet, nous avons vu plus haut comment et pourquoi le sol de Gennevilliers, après sept ans d'irrigations, a conservé sa porosité naturelle. Or, un terrain quelconque, pour prendre le caractère *paludéen*, doit recouvrir un sous-sol imperméable.

2° « Que la Commission n'a vu nulle part des terres irriguées, présentant le moindre rapport avec les marais. »

Quels sont, en effet, les caractères spéciaux des marais? On lit dans le Dictionnaire de Littré et Robin (Nysten), article Marais : « Envisagés d'une manière générale, les marais sont ordinairement constitués par un sol peu perméable, argileux ou argilo-siliceux, que recouvrent des eaux stagnantes. » Le sol de Gennevilliers est tout autre, il est inutile d'insister. « Les effluves, entraînés par la vapeur d'eau, se répandent dans l'atmosphère sous l'influence de la radiation solaire, et tombent le soir et pendant la nuit, à mesure que la vapeur se condense; aussi est-ce à ce moment que leur action délétère est le plus à craindre. Les vents sont l'agent le plus actif de cette dispersion qui s'étend parfois à de grandes distances. » Les auteurs du Mémoire ne signalent eux-mêmes rien de pareil dans la presqu'île. « Les marais ne sont favorables qu'aux plantes aquatiques; du reste, la végétation y souffre : les arbres y sont généralement chétifs, rabougris; les fruits sont gorgés de sucs aqueux, sans saveur et sans arome; les céréales sont de qualité inférieure; les plantes potagères ne réussissent qu'imparfaitement. » Nous savons quelle est la richesse des récoltes à Gennevilliers. Passons. « La vie moyenne y est extrêmement accourcie, et l'on a l'exemple de générations entières qui ont succombé avant d'avoir atteint vingt ans ». Il suffira de jeter les yeux sur les deux tableaux suivants pour être édifié à cet égard :

POPULATION DE GENNEVILLIERS

ANNÉES	NOMBRE D'HABITANTS	ANNÉES	NOMBRE D'HABITANTS
1860	1.630	1872	1.897
1866	2.186	1875	2.074

MORTALITÉ DES DIX DERNIÈRES ANNÉES

ANNÉES	NOMBRE DE DÉCÈS	OBSERVATIONS
1865	53	
1866	49	
1867	60	
1868	52	
1669	44	Commencement des irrigations.
1870	52	
1871	45	
1872	48	Reprise des irrigations.
1873	37	
1874	49	

Ces chiffres ont été communiqués par M. Lacroix, maire de Gennevilliers. Ils n'ont pas besoin de commentaires. Je ferai seulement remarquer que les choses se passent d'une toute autre façon dans l'*Agro Romano* auquel on voudrait assimiler notre presqu'île.

3° « Quant aux germes recueillis, en pareille matière et *dans l'état d'ignorance où est la science*, il était indispensable de procéder par comparaison et de voir si ces mêmes germes n'existent pas autre part dans la plaine de Gennevilliers, soit au-dessus des terrains actuellement inondés et vraiment marécageux, soit encore au voisinage des tas de gadoue. »

Il y a, en effet, dans certaines parties de la presqu'île (surtout dans la région ouest relativement au village), des mares et tranchées en lesquelles l'eau stagne et croupit; et la Commission a constaté que les rues de Gennevilliers où les cas de fièvre se sont déclarés, se trouvent sous le vent de ces mares. C'est là un fait important : pourquoi les auteurs du Mémoire ne le mentionnent-ils pas?

Mais revenons à nos germes. « Dans l'état d'ignorance où est la science ! » dit M. Schlœsing. Les auteurs du Mémoire ne partagent pas les doutes de l'éminent rapporteur. Ils nous mettent sous les yeux les trois théories (théorie des forces, théorie des miasmes non figurés, théorie des miasmes figurés) qui donnent au mode de production de la fièvre intermittente une *explication* différente; et nous apprenons d'eux que c'est à la théorie des miasmes figurés qu'ils se rangent. Soit. Mais quoi! la discussion ouverte depuis quelques années sur les phénomènes curieux que l'on désigne sous le nom de *fermentation*, cette discussion serait-elle close? Et les savants qui s'en occupent sont-ils d'accord sur les questions si complexes que cette étude comporte? Point, que je sache. Et après les travaux de Leuwenhœck, Berzelius, Mitscherlich, Liebig, Turpin et Cagniard-Latour, Ch. Blondeau, qui a raison, ou de M. Pasteur, qui trouve l'origine des ferments dans les germes existant dans l'atmosphère, ou de ceux qui placent cette origine dans les matières fermentescibles elles-mêmes, ou de ceux qui croient à la génération spontanée? Une telle divergence d'opinions chez les hommes les plus autorisés impose au moins quelque prudence.

Non pas qu'il y ait lieu de nier l'action funeste des eaux souillées par des matières excrémenteuses. « Partout, dit excellemment M. Ronna, l'analyse a signalé la corruption due à des matières animales; mais nulle part on n'a pu découvrir la substance délétère. Tant que la physiologie n'aura pas fait connaître à quelle matière sont attribuables les funestes effets de cette altération, l'analyse même des déjections des cholériques ou des typhoïdes n'aboutira pas. » Ce n'est pas ici le lieu de rechercher s'il est possible ou non de prendre parti pour l'une des théories que les auteurs du Mémoire veulent bien nous indiquer; cependant, tout en faisant remarquer avec M. Robin (1) que *fermentation*, *catalyse*, *action de présence* sont une même chose et que les conditions de température et de milieu jouent là un rôle bien plus certain que je ne sais quelle cause vitale particulière, nous croyons avec M. Schlœsing que rien n'autorise, dans l'état actuel de la science, à attribuer aux seules eaux d'égout un changement dans la situation sanitaire de la presqu'île de Genevilliers. Nombre de faits témoignent d'ailleurs de leur innocuité. Lesquels? Ceux-ci : 1° la fièvre ne se déclare pas sur les terrains irrigués : on n'en constate pas un seul cas au village des Grésillons qui se trouve au milieu même des irrigations; 2° les irrigations à l'eau d'égout ne sont pas pratiquées dans la banlieue de Paris seulement : en Écosse, en Angleterre, en Suisse, en Italie, elles sont en usage; et partout, le livre de M. Ronna fournit à cet égard des documents précieux, partout elles sont tenues pour inoffensives. Et puis, même en admettant une influence relativement pernicieuse, s'il était démontré que les avantages — et il semble bien qu'il en soit ainsi — fussent supérieurs aux inconvénients, n'existe-t-il pas pour parer à ces inconvénients des moyens de se prémunir contre les émanations méphytiques? On en trouverait, au besoin, dans un ouvrage trop oublié : *Traité des moyens de desinfecter l'air*, par Guyton-Morveau.

« 4° Il est, du reste, bien étrange que ces germes, développés sur les terres irriguées n'aient aucune prise sur les gens qui vivent sur le prétendu marais ni sur ceux qui sont placés sous le vent de ce marais, mais qu'ils coupent perpendiculairement ou même remontent les vents régnants de la région ouest pour aller frapper de préférence les habitants de la partie ouest et sud-ouest du village, qui, par leur orientation, sembleraient devoir être préservées. »

---

(1) *Éléments de physiologie.*

Le document n° 3 des Annexes attire ici l'attention : c'est une liste des employés et ouvriers attachés au service d'utilisation des eaux d'égout. Ils sont trente-cinq; la durée de leur service est de deux à sept et huit ans : *aucun d'eux n'a eu un seul accès de fièvre paludéenne.* En pourrait-on dire autant des ouvriers employés à ces remuements et déplacements des terres dont la manie, paraît-il, n'a pas abandonné la préfecture avec M. Haussmann (1)? Cette immunité dont jouissent les employés de Gennevilliers est d'autant plus étrange. Aussi, de deux choses l'une : ou bien il faut, s'inscrivant en faux contre Broussais qui a éliminé l'entité pyrétologique, considérer la fièvre comme une sorte de déesse, apparaissant à son caprice pour faire des miracles négatifs à l'eau de Clichy; ou bien il faut se rendre à l'évidence et dire avec M. Schlœsing : « Les irrigations à l'eau des égouts de Paris ne sont point insalubres, alors même qu'elles sont faites sous de fortes doses, si — remarquez l'insistance de MM. les ingénieurs — toutes les conditions d'une bonne épuration sont observées. »

Dépréciation des propriétés. — Si les eaux d'égout qui imprégnent la terre et la fertilisent ne sont pas une cause d'insalubrité; si le drainage — établi sur une large échelle comme tout le monde le demande — vient remédier à l'exhaussement du plan d'eau; si, enfin, l'adoption du projet de Saint-Germain détruit toute crainte quant à la distribution immodérée des eaux dans la presqu'île de Gennevilliers, que devient l'objection fondée sur la dépréciation des propriétés? Un notaire avouerait qu'elle est réduite à néant.

III

Il faudrait un volume pour traiter convenablement les questions d'ordre multiple qui se rattachent à l'enquête dont le lumineux rapport de M. Schlœsing motive d'une manière si décisive les conclusions; le rapide exposé que nous venons de faire met du moins sous les yeux des lecteurs du *Moniteur scientifique* les principaux éléments du problème.

Selon nous, l'œuvre est grande et les inconvénients relativement minimes.

Ce n'est pas là une de ces opérations en lesquelles l'argent des contribuables est gaspillé en transformations inutiles dont bénéficient la spéculation et le luxe, opérations reprises aujourd'hui par certains qui les blâmaient autrefois; non : c'est une sage et humanitaire entreprise à laquelle président la science et l'hygiène, et dont l'accomplissement ne profitera qu'à des intérêts généraux, j'allais dire honorables. Il faut donc se hâter et, oubliant les petits côtés qui froissent les préjugés et suscitent les mécontentements particuliers, aller le plus rapidement possible au but que l'hygiène et la science nous montrent, sinon comme une solution parfaite (2), du moins comme un progrès réel. « Certaines entreprises, écrit le savant rapporteur que nous nous sommes plu à tant citer, ont le privilége d'être poursuivies sans relâche et rapidement terminées, parce que leur utilité est évidente et frappe tous les esprits. D'autres, aussi utiles, ne sont point d'abord comprises; elles ont des commencements laborieux, entravés par les tâtonnements et les luttes; il leur faut convaincre les incrédules et former l'opinion. » L'œuvre commencée à Gennevilliers aura été de ces dernières. Mais s'il est vrai qu'on ne connaît bien une question que par son historique, qu'on jette un coup d'œil

---

(1) M. le docteur de Pietra Santa ne le pense pas. Il signale : « Fièvres intermittentes à Paris (où elles n'existaient pas antérieurement) lors du percement des boulevards de Sébastopol, de Strasbourg, de Malesherbes, d'Haussmann. Fièvres intermittentes sur les lignes de l'Est (D[r] Oulmont), d'Orléans (D[r] Burdel), quand il s'est agi d'établir les voies de chemins de fer. Fièvres intermittentes graves et pernicieuses dans les collines agrestes de la ferme des trappistes de Staouëli, transformée aujourd'hui en vignobles et plantations d'orangers. Fièvres intermittentes meurtrières dans les premières années de la création de Bouffarick, cette ville modèle de notre colonie algérienne. » (*Journal d'hygiène*, n° 33.)

M. le docteur Delpech appelle l'attention de l'administration sur une couche d'immondices que les terrassiers ont rencontrée dans les déblais de l'avenue de l'Opéra, et qui répand des odeurs désagréables pour les habitants du quartier (séance du Conseil municipal, 15 février 1877). Dans la même séance, un autre conseiller demande que M. Davy soit invité à analyser l'air aux abords des chantiers de l'avenue de l'Opéra.

(2) « Il faut quelque fermeté pour se prononcer si nettement en faveur d'une opération dont on reconnaît toute l'imperfection. » (*Rapport*, p. 42.)

sur l'histoire des égouts et des vidanges, et l'on verra à quels bienfaits nous nous déroberions si l'opinion, ne se formant pas, refusait, pour la solution de celle-ci, de donner son appui aux hommes de science qui ont autorité pour la guider.

Aidé de M. Paulet, dont l'érudition est grande sur le sujet, je donnerai seulement quelques aperçus.

L'homme, malheureusement, n'a rien de commun avec cet animal dont parle Pline, animal qui n'émettait aucune excrétion (*in quo exitus non est*); et partout la police des peuples comporte des règlements relatifs aux moyens de soustraire les déjections à la vue et à l'odorat.

Le *Deutéronome* s'en explique ainsi : « Vous aurez hors du camp un endroit réservé dans lequel vous vous rendrez pour les besoins naturels, portant à votre ceinture un bâton pointu. Et lorsque vous vous serez baissé, vous creuserez un trou en rond, ayant soin de recouvrir de terre ce que vous y aurez déposé. » Je ne voudrais pas manquer de respect au peuple de Dieu, mais je suis bien obligé de constater que le bâton pointu seul constituait, chez les Hébreux, un progrès sur la pratique des chats. — Des Grecs, peu de chose à dire. On peut voir dans les comédies d'Aristophane comment les bourgeois d'Athènes se conduisaient à cet égard. Quant à l'utilisation, Théophraste seul, je crois, dans son *Histoire des plantes*, indique comme favorable aux terres l'emploi des excréments humains. — Sur les Romains, nous sommes mieux renseignés. Denys d'Halycarnasse nous apprend que c'est à Tarquin l'Ancien que Rome dut la construction du premier grand égoût souterrain : il partait du Forum et se prolongeait jusqu'au Tibre; divers canaux plus petits convergeaient vers ce cloaque principal (*cloaca maxima*). Plus tard, Agrippa, nommé édile après son consulat, réunit par des aqueducs sept rivières qui, selon l'expression de Pline, se précipitant avec l'impétuosité des torrents, entraînaient toutes les immondices et les portaient au Tibre : à cette puissante *chasse d'eau* il faut ajouter en premier lieu l'eau des pluies et, en second lieu, celle qui, en quantité énorme, était distribuée soit directement aux habitants, soit aux fontaines publiques, soit aux bains. Frontin, intendant des eaux sous trois règnes (Vespasien, Nerva et Trajan), écrit qu'il y avait 280,000 pas romains construits en aqueducs (environ 107 lieues), lesquels distribuaient 14,000 quinaires d'eau, et que chacun de ces quinaires débitait, en vingt-quatre heures, 60,000 litres : cependant, malgré la surveillance active à laquelle ils étaient soumis, le grand cloaque et ses affluents s'encombraient quelquefois, et plusieurs auteurs rapportent à ce fait les épidémies qui, souvent, ravageaient Rome. Mais comment les excréments parvenaient-ils aux égouts? Il y avait des latrines publiques et des latrines privées qui s'embranchaient sur les égouts secondaires; dans les quartiers éloignés, dépourvus de ces exutoires, les substances étaient reçues dans des vases de bois (*sellas familiares*), qu'on faisait transporter chaque soir par des esclaves, non sans danger pour eux (1), jusqu'à l'égout le plus prochain. Dans les villes qui ne possédaient pas d'égouts, on jetait tout simplement les ordures par les fenêtres, ou bien on les portait à des cloaques particuliers. Quel profit tirait-on des déjections? Quoique nombre d'auteurs, avec toutes sortes de réticences, il est vrai, recommandassent leur emploi à l'engraissement du sol, leurs recommandations paraissent avoir été peu écoutées, à cause de la *malice* (2) que l'on attribuait à l'engrais humain. En somme, dans toute l'antiquité, par suite de l'ignorance du sujet et de la répulsion qu'il inspirait, on trouve l'insalubrité dans les villes et la stérilité dans les campagnes. — Comme il faut me borner, je passe tout de suite aux antécédents de la ville de Paris. A Lutèce, le procédé était bien simple : on jetait les matières fécales dans les rues, rues non pavées; et cette situation, malgré les maladies qui décimaient la population, dura si longtemps qu'il faut arriver à l'an de grâce 1184 pour rencontrer le premier document tendant à y remédier : c'est une ordonnance de Philippe Auguste qui enjoint au prévôt de faire paver la ville; cette ordonnance s'exécuta, d'ailleurs, fort lentement, puisque le faubourg Saint-Germain ne fut pavé qu'en 1545. Quoi qu'il en soit, malgré ce pavage, les excréments et les immondices étaient encore rejetés sur

(1) « Le savant Alessandro fait sur un passage de Labeon un court commentaire dans lequel il assure *qu'on ne descendait point aux égouts sans s'exposer à périr*; *l'esclave n'évitait le danger qu'avec bien des précautions, soit qu'il courût sur ces places, soit qu'il descendît aux cloaques.* » (Maxime Paulet, p. 22.)

(2) C'était l'expression consacrée.

la voie publique. En 1380, Hugues Aubriot inaugura les systèmes des canaux souterrains, système qui ne fut d'abord employé que dans quelques quartiers; à cette époque aussi, une pénalité fut créée contre les habitants qui n'opéraient pas le balayage des ordures qui souillaient le devant de leurs maisons : les habitants d'un même quartier s'associaient alors pour louer un tombereau qui allait déverser les débris loin de la ville. Mais les tombereaux, mal construits et mal joints, laissaient tomber, pour la majeure partie, les déjections et les immondices sur la voie publique, à ce point, dit un édit du temps, qu'elles n'arrivaient pas même aux champs destinés à les recevoir; on vivait, en réalité, au milieu des ordures accumulées. D'autres ordonnances, d'autres pénalités plus rigoureuses survinrent; mais l'incurie des habitants était si grande que la sollicitude des magistrats se trouvait impuissante. Si bien que le Parlement lui-même s'en mêla (1506) et décida qu'une taxe serait payée par les propriétaires, afin de fournir à la dépense de l'enlèvement des boues. Ce service fut encore fait très-irrégulièrement. Un autre plus sévère fut ordonné par Henri IV (1608); et, cependant, en 1631 encore, un auteur, Du Chesne, pouvait écrire que « dans cette ville de Paris, on voit des boues noires qui croupissent dans les rues, surpasser en puanteur toutes les grandes infections. » En définitive, jusqu'à la création obligatoire des fosses d'aisance (1533) qui, en 1668, comme on en peut juger par les ordonnances de cette époque, n'étaient pas encore établies partout, c'étaient les rues qui en faisaient l'office; M. Paulet rappelle à ce propos les règlements de Charles IX et d'Henri III, qui définissent l'enlèvement des ordures et des déjections par ces mots caractéristiques : *vuidanger les immondices desdites rues*. La résistance à l'établissement des fosses se prolongea même fort longtemps : un arrêt de 1734 constate qu'une grande quantité de maisons en sont encore dépourvues; et c'est en 1809 seulement que l'administration prescrivit des règles fixes auxquelles les propriétaires furent tenus de se soumettre. Depuis, les choses ont marché plus rapidement; que si la longueur des égouts était en 1663 de 10,380 mètres, et en 1806 de 23,530 mètres seulement, elle était en 1845 de 120,000 mètres, et en 1872 de 535 kilomètres. Toutefois, le système des fosses d'aisance actuellement généralisé, s'il a assaini nos rues, reste si défectueux par lui-même et par les inconvénients que comportent l'extraction et le dépôt des matières, que l'on songe à lui substituer la projection directe à l'égout. Une longue étude serait nécessaire pour apprécier ce nouveau projet auquel on fait de nombreuses objections (1); mais, dès maintenant, il est à remarquer qu'il établit nettement une connexité intime entre la question des vidanges, celle de l'assainissement de la Seine et, par conséquent, celle de l'utilisation de toutes les immondices de la grande ville.

Cet aperçu historique, si incomplet qu'il soit, nous fait en quelque sorte assister à un progrès incessant dans les moyens d'assurer la salubrité publique. Il me serait facile de démontrer comment ce progrès devait se produire et s'est produit concurremment avec celui des connaissances réelles, physiques, chimiques, biologiques, mettant, au fur et à mesure de leur développement propre, la juste appréciation des choses où était le préjugé, le fait où était l'hypothèse, la vérité où était l'erreur, la richesse où était l'infécondité, la santé où était la maladie. La science, c'est de l'humanité.

Mais cette marche ascensionnelle offre en même temps un intérêt philosophique que je demande la permission de faire ressortir en quelques mots. Une chose dont il est impossible de ne point s'étonner, c'est la résistance opposée par la population aux mesures qui devaient lui être les plus favorables et, par suite, le long temps qui a été nécessaire pour que les améliorations fussent introduites. Vainement les édits, les règlements, les pénalités s'accumulent; on brave les pénalités, on élude les règlements, on résiste aux édits. D'où vient? De ceci qu'on ne modifie pas les habitudes et les mœurs par des ordonnances, des décrets et des lois, et que l'important, comme le dit avec un si grand sens M. Schlœsing, c'est de *former l'opinion*. Or, on forme l'opinion avec de l'instruction, de la discussion, de la lumière. Je le répète, l'administration a fait acte de sagesse en publiant les documents de l'enquête : outre que l'opinion ainsi éclairée se formera plus rapidement, c'est un spectacle plein de promesses de

(1) Rapport de M. Vauthier au Conseil municipal, 15 novembre 1875.

voir les savants appelés à inspirer les résolutions de nos magistrats élus. Fût-on partisan déterminé du fameux droit naturel de *penser ce qu'on veut et comme on veut*, il est impossible que les gens sensés ne tiennent pas compte, au moment de prendre une décision, des travaux de *ceux qui savent*. La science, c'est le pouvoir spirituel des sociétés modernes.

RAPPORT

A M. LE MINISTRE DE L'AGRICULTURE ET DU COMMERCE

SUR

LES PROCÉDÉS SACCHARIMÉTRIQUES

ET LE RENDEMENT DES SUCRES BRUTS AU RAFFINAGE

COMMISSION COMPOSÉE DE : MM. BARDY, V. DE LUYNES, A. GIRARD ET A. RICHE

RAPPORTEUR : M. AIMÉ GIRARD

On se rappelle qu'à la suite des conférences internationales sur le régime des sucres qui ont été tenues à Paris entre les délégués de la Belgique, de la France, de la Grande-Bretagne et des Pays-Bas, M. le ministre de l'agriculture et du commerce avait chargé MM. Bardy, de Luynes, Girard et Riche de lui présenter l'exposé des travaux accomplis dans ces dernières années relativement à l'analyse des sucres commerciaux et à leur rendement au raffinage.

C'est ce travail que nous donnons aujourd'hui à nos lecteurs et qui les intéressera vivement. Sauf quelques tableaux, qui n'ont d'utilité que pour le ministre pour lequel ils ont été établis, nous avons cru devoir ne rien retrancher de ce rapport, aussi remarquable par sa clarté que par son caractère consciencieux et véridique.

M. le rapporteur, ainsi qu'il le dit lui-même, a divisé son mémoire en trois parties : 1° recherches d'ordre purement scientifique; 2° examen des rendements; 3° résumé des résultats obtenus depuis une année dans les laboratoires officiels de l'État. Dr Q.

I

DÉTERMINATION DE LA RICHESSE DES SUCRES COMMERCIAUX. — SACCHARIMÉTRIE

COMPOSITION DES SUCRES BRUTS

Les sucres bruts que fournit au commerce le traitement de la canne à sucre et celui de la betterave ont entre eux, et quelle que soit leur origine, de grandes analogies de composition. Mais entre ces sucres aussi, sous le rapport de cette composition même, l'expérience permet de constater des différences sérieuses et dont il est important de tenir compte.

L'élément principal de ces sucres bruts, celui que la commission recherche généralement à l'exclusion de tout autre, est le sucre proprement dit ou saccharose. C'est un corps d'une blancheur parfaite, dont la cristallisation est régulière et qui, au point de vue qui nous occupe en ce moment, se caractérise surtout par quatre propriétés essentielles; la première, d'ordre physique, consistant en un pouvoir rotatoire dextrogyre égal à 67°.18′; les trois autres d'ordre chimique et consistant en ceci, que le saccharose ou sucre proprement dit ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre, ne se transforme pas sensiblement sous l'influence des alcalis, enfin perd aisément, au contact des acides et de certains ferments, les trois propriétés précédentes.

Le saccharose se rencontre dans les sucres de betterave, comme aussi dans les sucres de canne, sous deux formes : d'abord à l'état cristallisé, constituant toujours la partie principale du produit brut; ensuite sous forme liquide, mélangé avec d'autres substances, dans ce

sirop épais, visqueux, dont les cristaux de sucre brut sont plus ou moins imprégnés, et qu'on désigne sous le nom de *mélasse*.

C'est chose très-importante que de rechercher en quel état le sucre se présente dans ce sirop mélassique, que de préciser s'il y figure à l'état libre ou à l'état combiné ; les faits connus permettent d'affirmer qu'il s'y trouve dans l'une et l'autre conditions.

L'existence du sucre cristallisable, doué de toutes ses propriétés normales, dans les mélasses, ne saurait être mise un instant en doute. M. Dubrunfaut, auquel la question des sucres doit tant de lumières, en a donné une démonstration éclatante, en créant l'industrie de l'osmose, industrie qui permet de séparer des mélasses épuisées, par l'élimination d'une partie des sels qu'elles contiennent, une proportion notable de sucre qui, sans ce traitement, y fût restée immobilisée.

C'est chose généralement admise aussi que, dans les mélasses et par conséquent dans les sucres bruts, le saccharose se rencontre, mais en faibles proportions, à l'état de combinaison soit avec les bases alcalines ou terreuses constituant alors des sucrates gommeux nuisibles au travail du sucrier et du raffineur, soit avec certains sels, notamment les chlorures auxquels il s'unit pour former des composés qui, dans certains cas, paraissent définis.

A côté du saccharose se présente, dans les sucres bruts, une autre matière sucrée à laquelle on donne généralement le nom de *glucose* (1), sur la véritable nature de laquelle la science n'est pas encore complétement fixée, mais à laquelle l'expérience assigne des propriétés nettement définies, qui permettent de la différencier du saccharose sans aucune hésitation.

Le glucose, en effet, ou mieux le sucre réducteur que contiennent les sucres bruts et que l'on avait jusque dans ces derniers temps considéré comme du sucre inverti, se caractérise par les propriétés suivantes : il réduit rapidement, dès la température de 80 degrés ou mieux à l'ébullition, les solutions alcalines d'oxyde de cuivre, et sépare de ces solutions une quantité de protoxyde de cuivre, rouge et insoluble, proportionnelle à la quantité de glucose qui intervient dans la réaction ; il se détruit facilement sous l'influence des alcalis et se transforme, dans ce cas, d'abord en une série d'acides incolores dont on doit la découverte à M. Péligot, ensuite en composés ulmiques et colorés ; il résiste à l'action des acides étendus, et enfin, ainsi que l'ont démontré M. Dubrunfaut, MM. Aimé Girard et Laborde, et M. Muntz, il n'exerce, du moins en l'état sous lequel le contiennent les produits commerciaux, aucune action sensible sur la lumière polarisée.

A ces deux matières sucrées viennent s'ajouter dans les sucres bruts, ainsi que dans les mélasses qui en proviennent, des substances organiques neutres, les unes ternaires, les autres azotées, colloïdes incristallisables, dont le rôle n'est pas encore nettement défini, des sels formés par la combinaison d'un certain nombre d'acides organiques : pectique, glucique, malique, etc., avec des bases minérales, dont les principales sont la potasse, la soude, l'ammoniaque et la chaux, et enfin des sels minéraux isolés, indépendants, dont les principaux sont les chlorures de potassium et de sodium, les azotates de potasse et de soude, etc.

Tous les sucres commerciaux renferment en outre une certaine proportion d'eau.

En résumé, dans un sucre brut, et quelle que soit son origine, on peut s'attendre à trouver les composants ci-dessous :

Saccharose libre : partie à l'état cristallisé, partie à l'état de sirop,
Saccharates alcalins et gommeux,
Glucose ou sucre réducteur,
Matières organiques neutres,
Sels à acides organiques,
Sels à acides minéraux,
Eau hygroscopique.

---

(1) La dénomination de *glucose*, quoique laissant beaucoup à désirer, sera néanmoins adoptée par nous, comme correspondant aux usages commerciaux et administratifs.

Cependant, et malgré l'analogie que leur composition présente, les sucres bruts offrent entre eux, suivant leur origine, des différences auxquelles il importe de donner une grande attention. Parmi ces différences, l'une des plus importantes consiste en ce que les sucres fournis par la betterave accusent toujours au papier de tournesol, qu'ils bleuissent, une réaction alcaline due à la présence d'une certaine proportion d'alcali, potasse ou soude, soit libre, soit carbonaté, soit combiné au sucre pour donner naissance aux sucrates gommeux dont nous parlions tout à l'heure, tandis que les sucres de canne obtenus en pays chaud, sous l'influence de fermentations faciles, renferment toujours à l'état libre, à côté des matières organiques neutres signalées précédemment, une certaine quantité d'acides organiques, et manifestent par suite au papier bleu de tournesol une réaction acide.

Peu marqués pour les produits supérieurs, l'un et l'autre de ces caractères vont en s'accusant davantage au fur et à mesure que l'on s'adresse à des produits plus bas.

Une autre différence encore, et des plus importantes à signaler, est celle que présentent les sucres de canne et ceux de betterave dans les proportions relatives de glucose et de composés minéraux qu'ils contiennent.

Les sucres de betterave, en effet, obtenus en général dans un milieu alcalin, ne renferment que de très-faibles quantités de glucose ou sucre réducteur. Les sucres de canne, au contraire, obtenus dans un milieu généralement acide, neutre tout au plus, en renferment des quantités considérables. D'autre part, les sucres de betterave se montrent toujours chargés en composés minéraux, tandis que les sucres de canne n'en contiennent habituellement que de faibles quantités.

On peut du reste se faire une idée approchée de ces proportions relatives, en considérant que d'habitude, dans les sucres de betterave, la proportion de glucose est inférieure à 0.1 pour 100, et la proportion des composés minéraux variable de 1 à 3 pour 100, tandis que, dans les sucres de canne, la proportion de glucose varie de 1 à 3 pour 100, pour, dans quelques bas produits, s'élever jusqu'à 6, 8 et 10 pour 100, et que la proportion des composés minéraux, au contraire, y dépasse rarement 1.20 pour 100.

Tels sont les éléments, telles sont aussi les conditions d'état dont le chimiste doit se préoccuper lorsqu'il se propose de déterminer par l'analyse la composition des sucres commerciaux. Son attention doit d'ailleurs se porter sur les unes et les autres à un double point de vue ; non-seulement, en effet, il doit rechercher quelle est la richesse en produit utile des sucres bruts examinés, mais encore il lui faut se préoccuper de l'influence que les matières étrangères peuvent exercer sur le rendement de ces bruts au raffinage, et il lui faut, dans ce but, non pas se borner seulement aux faits scientifiques, mais encore faire appel aux données de la pratique industrielle.

PROCÉDÉS SACCHARIMÉTRIQUES

Une première fois déjà, en 1873, l'étude comparative des principaux procédés saccharimétriques a été faite en France.

A la suite de l'enquête ouverte en 1872 devant le Conseil supérieur du commerce, de l'agriculture et de l'industrie, sur le régime des sucres établi par la loi du 7 mai 1854, et pour répondre aux décisions prises par les délégués aux conférences tenues à Londres comme conséquence de cette enquête, le Comité consultatif des arts et manufactures fut chargé par M. le ministre de l'agriculture et du commerce d'examiner si, « pour corriger l'imperfection du système des types, la science pouvait fournir des procédés plus rapides et plus pratiques que les divers moyens de saccharimétrie adoptés par une partie du commerce européen. » MM. de Luynes et Aimé Girard, professeurs au Conservatoire des arts et métiers, reçurent alors du Comité la mission d'étudier la question au point de vue scientifique et présentèrent à celui-ci, le 19 mars 1873, un rapport à la suite duquel le Comité, sur la proposition de M. Lechatelier, adopta cette conclusion que « pour corriger les imperfections du système des types, il n'était pas en mesure de signaler des procédés plus pratiques et plus rapides que les moyens saccharimétriques en usage ». C'est à ce rapport que nous nous référerons en premier lieu, mais en faisant observer de suite que, depuis cette présentation au

Comité consultatif des arts et manufactures, des faits nouveaux se sont produits, des observations nouvelles ont été faites (quelques-unes par les auteurs mêmes de ce rapport) qui ont dû nécessairement en modifier certaines parties, faits et observations quelquefois d'une grande importance et dont il faut dorénavant tenir compte.

Des procédés nombreux ont été successivement proposés pour l'analyse des sucres, mais, parmi ces procédés, un petit nombre seulement se présentent avec une valeur pratique digne réellement d'un examen approfondi.

Parmi ces procédés, il convient de retenir :

1° Ceux qui reposent sur le lavage des sucres bruts au moyen de liqueurs acéto-alcooliques et sucrées, lavage dont la première idée est due à Payen et sur l'emploi duquel M. le docteur Scheibler d'abord, M. le docteur Gunning ensuite, ont fondé des procédés qui, sans répondre complétement au but proposé, sont cependant dignes de la plus grande attention ;

2° Un procédé rapide proposé en 1851 par M. Dumas et qui, basé aussi sur le lavage des sucres, mais faisant ensuite appel aux évaluations aréométriques, donne, dans un grand nombre de cas, mais non pas dans tous, des résultats satisfaisants ;

3° Le procédé adopté aujourd'hui par le commerce des sucres, dans presque toutes les contrées et surtout en France, procédé reposant sur l'emploi simultané de l'incinération proposée dès 1851 par M. Dubrunfaut et par M. Péligot, et de la saccharimétrie optique, proposée par Biot à la même époque ;

4° Enfin, la méthode proposée en 1851 par le gouvernement français, adoptée à cette époque par l'Assemblée nationale, mais n'ayant jamais été mise en pratique, que l'on désigne habituellement sous le nom de *méthode par différence* et qui, basée sur le titrage saccharimétrique seul, a été proposée à nouveau en 1873 par MM. les délégués de la Belgique aux conférences internationales.

PROCÉDÉS BASÉS SUR LE LAVAGE DES SUCRES

Payen, le premier, en 1845, a conseillé, pour l'analyse des sucres bruts, un procédé reposant sur l'élimination par le lavage du sirop mélassique dont ces sucres bruts sont mouillés. Ce procédé consistait à soumettre un poids donné du sucre (10 grammes) d'abord à l'action de l'alcool absolu destiné à enlever les 2 ou 3 pour 100 d'eau que les sucres bruts contiennent toujours, à traiter le produit ainsi lavé par une solution alcoolique saturée de sucre et additionnée d'acide acétique, de manière à dissoudre le sirop mélassique sans toucher au sucre cristallisé, à laver ensuite le sucre de nouveau avec de l'alcool à 96 ou 98 degrés, et enfin à peser le résidu séché.

M. le docteur Scheibler, reprenant ce procédé sans en revendiquer l'invention (1), a cherché à le rendre plus rapide et plus sûr, d'une part, en construisant des appareils spéciaux pour les opérations du lavage, du séchage, etc. ; d'une autre, en multipliant les liquides de lavage de manière à en graduer l'action et en faisant intervenir le polarimètre comme moyen d'évaluation de la richesse saccharine. Le sens général des opérations, comme aussi la théorie du procédé, sont d'ailleurs identiques au procédé de Payen.

Voici, en effet, de quelle façon les opérations sont conduites :

Le sucre brut est d'abord soumis à un essai saccharimétrique dans les conditions ordinaires.

Cela fait, une autre portion du même sucre est introduite dans un tube taré, pesée et traitée successivement par :

1° Alcool absolu pour dessécher ;
2° Alcool à 96 degrés, saturé de sucre ;
3° Alcool à 92 degrés, saturé de sucre ;

(1) Le Mémoire de M. le docteur Scheibler débute en effet par ces mots : « Le procédé en question n'est pas nouveau quant au fond, car il a été déjà publié, quoique d'une façon imparfaite, par Payen, en l'année 1846.

4° Liqueur Payen....... { Alcool à 84 degrés, = 1 litre. Acide acétique à 80 degrés = 50 centimètres cubes. Sucre à saturation.

Le traitement est ensuite repris en sens inverse, et le residu contenu dans le tube est lavé successivement par :

5° Alcool à 92 degrés, saturé de sucre;
6° Alcool à 96 degrés, saturé de sucre;
7° Alcool absolu.

L'analyse se termine par une dessiccation dans un courant d'air chaud.

Le résidu pesé est considéré comme renfermant tout le sucre pur *cristallisé* contenu dans le sucre brut; mais ce résidu pouvant encore retenir des sels ou d'autres matières insolubles dans l'alcool, l'auteur le soumet à un second essai saccharimétrique. Connaissant le dernier titre saccharimétrique et le poids du résidu, on peut calculer, au moyen d'une simple proportion, la richesse en sucre de celui-ci; et en retranchant ce dernier nombre du titre saccharimétrique du sucre brut, la différence donne la quantité de sucre entraînée dans les mélasses.

Exemple. — Un sucre brut donne 91.35 pour 100 de résidu marquant 99 degrés au saccharimètre; cent parties de ce sucre brut renfermeront un poids de sucre pur égal à

$$\frac{91.35 \times 99}{100} = 90.43,$$

de telle sorte que si le sucre saccharimétrique primitif du sucre brut était 93.75, la différence 93.75 — 90.43 = 3.32 représentera le poids de sucre passé dans les mélasses, et le rendement en sucre cristallisé sera

$$93.75 - 3.32 = 90.43$$

Ce procédé a été appliqué par MM. de Luynes et Aimé Girard à l'essai d'un certain nombre de sucres de provenances et de richesses très-différentes, en se conformant rigoureusement aux prescriptions de l'auteur, tant en ce qui regarde la disposition des appareils que l'ordre et le temps assignés à chaque opération, et de cette étude il est résulté que la méthode ne peut pas être considérée comme sûrement applicable à tous les types que l'on rencontre dans le commerce et que les résultats en sont défectueux, surtout lorsqu'on se place en face des bas produits de la canne.

De ces essais on a conclu également que le sucre épuisé par le lavage reste encore mélangé avec une proportion de matières minérales quelquefois considérable, surtout pour les sortes inférieures, matières minérales dont on ne saurait négliger absolument le rôle, au point de vue du rendement au raffinage.

Ce n'est pas tout, et, dans ces essais, on a vu également les sucres conserver, dans certaines circonstances, une coloration foncée indiquant qu'ils étaient restés, malgré le lavage, imprégnés de quantités notables d'impuretés organiques susceptibles, plus encore que les matières minérales, d'exercer, sur le rendement en cristallisé, une influence fâcheuse.

D'importantes études ont été faites sur ce sujet, en Allemagne, par M. Bobendeber et M. Kohlrauch (1), et de ces études il est résulté qu'en effet une portion des impuretés organiques et minérales restait attachée au sucre lavé.

Si l'on consulte attentivement les tableaux d'analyses publiés par ces chimistes, on voit que cette proportion peut s'élever de 15 à 70 pour 100 du poids total des impuretés.

C'est surtout pour les sortes inférieures que la proportion est considérable. M. le docteur Scheibler ne s'en préoccupe pas outre mesure; pour lui, en effet, « tout sucre brut contient nécessairement la quantité maxima de mélasse correspondant à la proportion et à la nature des substances étrangères qu'il renferme, » et, par conséquent, la détermination de ces sub-

(1) *Zeitschrift für Rübenzucker Industrie*, 1872.

stances étrangères n'offre aucun intérêt, du moment où la mélasse préexistant dans le sucre en a été éliminée.

L'opinion que nous venons de rappeler ne saurait être admise, et, c'est chose certaine, comme nous espérons l'établir dans la deuxième partie de ce rapport, que les sucres bruts, du fait des impuretés qu'ils contiennent, subissent des altérations notables, non-seulement par les opérations du raffinage, mais encore par la simple conservation.

C'est donc chose nécessaire que de tenir compte des impuretés auxquelles le sucre reste mélangé. Frappé des écarts que divers observateurs ont signalés entre ses calculs de rendement et les rendements réels, écarts qui, d'après lui, peuvent s'élever à 4 et 5 pour 100, M. Scheibler a, depuis, insisté sur ce point que la méthode de lavage ne devait être regardée que comme indiquant un rendement théorique maximum : « Il va sans dire, ajoute-t-il, qu'en pratique le raffineur ne pourra atteindre ce chiffre, etc. (1). » La méthode Scheibler ne saurait, par conséquent, être admise que grâce à l'emploi d'un coefficient, coefficient qui, dans ce cas, serait impossible à déterminer, puisque la méthode exclut précisément le dosage des matières modificatrices, du sucre, pour ne se préoccuper que du dosage de la matière modifiable.

Au point de vue pratique, il n'est pas sans importance non plus d'insister sur la longueur et la complication des opérations, sur les inexactitudes enfin que doit amener forcément le lavage des sucres chargés d'humidité, que l'alcool ne parvient que difficilement à mouiller et sur lesquels il précipite d'ailleurs, ainsi que l'a fait remarquer M. Feltz, une portion du sucre dissoute dans cette humidité même.

La méthode de M. Scheibler a été modifiée récemment par M. le docteur Gunning, professeur de chimie à l'Athénée illustre d'Amsterdam, qui, dans un rapport présenté en 1875 à S. E. M. le ministre des finances des Pays-Bas, a exposé, avec tout le développement que la question comporte, ses idées sur la saccharimétrie.

Les modifications apportées par M. le docteur Gunning à la méthode Payen-Scheibler portent principalement sur le fond et, pour certains détails seulement, sur la forme.

Nous nous attacherons d'abord à montrer en quoi ces deux méthodes diffèrent par le fond. M. Scheibler prend le titre polarimétrique du sucre brut, le débarrasse, par le lavage, des impuretés qu'il contient, et considère le résidu de ce lavage comme représentant, par son poids, le rendement théorique auquel doit aboutir l'opération du raffinage. Par précaution et afin de tenir compte des impuretés dont le lavage laisse ces sucres imprégnés, il soumet le résidu à un deuxième titrage polarimétrique, et, à l'aide de cette deuxième opération comparée à la première, il modifie le chiffre de rendement que le lavage lui a fourni ; c'est, on le voit, un essai de raffinage théorique en petit.

M. le docteur Gunning se place à un point de vue beaucoup plus simple ; il prend le poids de sucre qu'exige l'essai polarimétrique, le lave au moyen des liqueurs précédemment indiquées, puis, sans peser le résidu qu'a laissé entre ses mains le lavage de la pesée primitive, il en détermine la richesse au polarimètre, et c'est le chiffre de richesse ainsi constaté qui, pour lui, représente le rendement théorique au raffinage.

C'est sur le principe même invoqué par M. le docteur Scheibler que s'appuie, on le voit, M. le docteur Gunning. Pour lui comme pour ce savant, les substances modificatrices du sucre cristallisable, ont, dans le brut, épuisé leur action, ce qui revient à dire qu'un sucre brut ne peut, à partir du moment où il sort de la sucrerie, se modifier spontanément. Partant de ce principe, notre savant confrère enlève au brut, autant que possible, par le lavage, les matières autres que le cristallisé, prend le titre polarimétrique du résidu et considère ce titre, qui n'est autre en somme que le poids du sucre préexistant à l'état cristallisé dans le brut, comme représentant le rendement théorique au raffinage. Ce rendement, d'après M. le docteur Gunning, est d'ailleurs différent du rendement pratique, mais n'en diffère, suivant lui, que par les imperfections du procédé de raffinage.

Cette méthode est extrêmement séduisante, il faut le reconnaître, et son adoption conduirait certainement à de bons résultats, si le principe sur lequel elle repose était exact. Mais,

(1) *Journal des fabricants de sucre*, 29 août 1872.

ainsi que nous l'avons indiqué déjà à propos du procédé Scheibler, il n'en est rien. Le sucre brut, et surtout le sucre extrait de la canne, s'altère spontanément, non-seulement en magasin, en boucauts, en ballottins, etc., mais encore pendant les opérations même du raffinage, et l'on voit alors, ainsi que nous le démontrerons dans la deuxième partie de ce rapport, les proportions de cristallisable diminuer, les proportions d'incristallisable augmenter au contraire, par la force même des choses et sans qu'il soit nécessaire de considérer les imperfections du raffinage.

La méthode de M. le docteur Gunning, comme d'ailleurs il l'indique lui-même, ne saurait donc donner une idée exacte du rendement pratique que si les résultats en étaient affectés d'un coefficient. Mais, dans ce cas, de même que dans la méthode Scheibler, les éléments nécessaires à la fixation de ce coefficient font défaut, puisqu'ici encore c'est la substance modifiable qui seule est dosée, et que la proportion des substances modificatrices ne se trouve pas fixée par l'analyse.

Nous n'insisterons pas davantage sur cette méthode; malgré sa simplicité, malgré l'habileté expérimentale dont son savant auteur a fait preuve dans les dispositions diverses du mode opératoire qu'il emploie et à moins de lui imposer des modifications essentielles, elle ne nous paraît pas répondre mieux que la méthode Scheibler au but qu'il convient de poursuivre dans l'analyse des sucres, c'est-à-dire à l'évaluation aussi probable que possible du rendement au raffinage des sucres bruts, tant de betterave que de canne.

Ce but, il est possible, croyons-nous, de l'atteindre par une prudente combinaison des méthodes scientifiques et des usages commerciaux, et c'est dans les procédés actuellement suivis par l'administration française et par le commerce de presque tous les pays sucriers que l'on rencontrera surtout, croyons-nous, cette combinaison.

PROCÉDÉ DE M. DUMAS

Mais, avant d'aborder cette étude, il convient d'insister sur un procédé dû à M. Dumas, reposant, comme ceux que nous venons d'examiner, sur la purification des sucres bruts par le lavage, mais faisant ensuite appel, pour l'évaluation des matières étrangères enlevées par ce lavage même, aux méthodes aréométriques.

Ce procédé, nous le ferons remarquer de suite, n'a jamais été proposé par son auteur comme procédé précis; il ne constitue en réalité qu'un moyen d'essai approximatif permettant d'estimer avec une grande rapidité la richesse d'un sucre en sucre cristallisé.

Le sucre bien mélangé est mis en contact avec la solution acéto-alcoolique de Payen. Il y reste insoluble; les impuretés, au contraire, s'y dissolvent et en augmentent la densité proportionnellement à la quantité que le brut en contient. De telle sorte que, en comparant la densité initiale de la liqueur et la densité que le lavage lui a communiquée, on parvient à une évaluation assez approchée de la proportion de matières autres que le sucre cristallisé.

Voici quelle est la marche sommaire des opérations : dans 1 décilitre de liqueur Payen marquant 74 degrés à l'alcoomètre de Gay-Lussac, on immerge 50 grammes de sucre brut à essayer, on laisse en contact, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que le sucre se montre bien pénétré du liquide dans toute la masse, on filtre, et dans la liqueur filtrée on plonge à nouveau l'aréomètre.

Si le sucre était pur, il n'a rien abandonné à la liqueur, et celle-ci marque 74 degrés après comme avant le lavage; mais si le sucre est impur, la densité de la liqueur se trouve augmentée, et les mesures, d'ailleurs, ont été calculées de telle façon que chaque degré perdu par l'alcoomètre corresponde à un degré de diminution dans la richesse du sucre. On peut inscrire 100 sur l'alcoomètre au degré 74, et la lecture donne alors immédiatement le titre saccharimétrique approché du sucre brut. MM. de Luynes et Aimé Girard ont fait connaître, dans leur rapport au Comité consultatif des arts et manufactures, les résultats que leur avait fournis l'application de ce procédé à l'analyse des sucres soumis par eux en même temps aux autres procédés, et ils ont ainsi reconnu que, pour les sucres de sorte supérieure, les résultats fournis par le procédé de M. Dumas sont à peu près identiques à ceux que donne le titrage saccharimétrique direct.

Mais lorsqu'on s'adresse à des sucres bas, il n'en est plus de même, et l'on observe entre ces deux classes de résultats des différences sérieuses, qui s'élèvent habituellement à 1 ou 2 pour 100, quelquefois même (mais dans des cas d'infériorité exceptionnelle) à 5 et 6 pour 100. L'origine de ces différences se retrouve ici encore dans la difficulté avec laquelle ces sucres bas et mélassiques se laissent mouiller par la liqueur acéto-alcoolique de Payen. Aussi cette méthode, supérieure dans beaucoup de cas à toutes les méthodes proposées jusqu'ici, même à la méthode saccharimétriqne sur laquelle elle a l'avantage de la simplicité et de la rapidité, ne saurait-elle devenir d'un emploi général. D'ailleurs, et comme les méthodes de M. le docteur Scheibler et de M. le docteur Gunning, elle ne saurait servir qu'à l'évaluation de la richesse, et c'est seulement par l'adoption d'un coefficient qu'elle pourrait devenir applicable à la détermination du rendement des sucres bruts au raffinage.

PROCÉDÉ SACCHARIMÉTRIQUE PROPREMENT DIT OU MÉLASSIMÉTRIQUE

Le procédé saccharimétrique auquel le commerce des sucres de betterave a recours depuis de longues années déjà, que le commerce des sucres de canne a adopté à une époque plus récente, sur lequel l'administration francaise a fixé son choix et qu'elle pratique avec succès depuis une année, diffère essentiellement de ceux que nous venons d'examiner, non-seulement par les moyens d'analyse auxquels il a recours, mais encore par ses principes mêmes.

Dans tous ces procédés, en effet, l'évaluation du rendement dépend de la détermination d'un facteur unique, c'est-à-dire du dosage du sucre qui, dans le brut, préexiste à l'état *cristallisé* et reste indépendante du poids et de la nature des matières autres que ce sucre cristallisé.

Dans le système adopté par le commerce et par l'administration française, au contraire, l'évaluation de ce rendement dépend du dosage du sucre *cristallisable* que le brut contient aussi bien à l'état *de sirop* qu'à l'état *cristallisé*, dans le dosage des impuretés qui s'y trouvent mélangées et dans l'appréciation, à l'aide de coefficients, de l'influence que ces impuretés peuvent exercer au raffinage.

Le dosage du sucre cristallisable, celui du sucre réducteur ou glucose, ont lieu directement et sans qu'il soit nécessaire de placer à côté des résultats matériels aucune interprétation particulière, mais il n'en est pas de même du dosage des impuretés autres que le glucose. Ces matières, en effet, ainsi que nous l'avons indiqué dans le préambule de ce rapport, sont de deux sortes : les unes organiques, les autres minérales. Parmi les premières, quelques-unes sont à l'état de liberté, d'autres, le plus grand nombre, sont combinées à des bases pour constituer des sels. Les unes et les autres doivent exercer sur le rendement au raffinage une influence déterminée et qui, par conséquent, rend nécessaire un dosage aussi approché que possible de ces matières. Or, la science, jusqu'ici, ne possède pas de moyen rapide et sûr qui lui permette de doser séparément ces deux sortes de matières, mais l'expérience lui a appris depuis longtemps déjà (ce que les essais de chaque jour viennent confirmer), que, dans les sucres bruts de fabrication normale, les impuretés organiques (autres que le glucose, bien entendu) et les impuretés générales se présentent toujours dans un rapport à peu près constant, si bien que les impuretés minérales dont le dosage est facile, peuvent être considérées comme les témoins proportionnels des impuretés totales, et que du poids constaté de celles-là il est permis de conclure à la proportion de celles-ci.

C'est en s'appuyant sur ces principes que la pratique commerciale a été conduite à adopter définitivement la méthode dont nous nous occupons en ce moment et qui consiste à doser successivement :

1° Le sucre cristallisable au moyen du polarimètre;

2° Le sucre réducteur au moyen de la liqueur cupro-alcaline;

3° Les matières minérales par l'incinération sulfurique;

4° L'eau par la dessiccation,

et à estimer le rendement au raffinage, en affectant aux cendres le coefficient 5, au glucose le coefficient 2, et déduisant le produit de ces deux corrections du degré de richesse ou cristallisable fourni par le polarimètre (1).

Nous examinerons successivement en détail tous ces points.

1° *Essai saccharimétrique.*

Le dosage direct de tout le sucre cristallisable (et non pas seulement du sucre cristallisé) contenu dans le brut s'exécute au moyen d'appareils auxquels on donne le nom de saccharimètres ou polarimètres. Il en est de plusieurs sortes désignés sous les noms de ceux qui les ont inventés ou construits, et l'on connaît surtout les saccharimètres de Soleil-Dubosc, de Ventzke, de Wild, de Jellet, de Laurent, de Prasmowski, etc.

Nous n'aborderons pas la description de tous ces instruments. Plusieurs d'entre eux, en effet, ne diffèrent de ceux qui sont le plus habituellement usités que par des modifications légères et sans grande importance. Seul, le polarimètre de Wild, dont l'emploi est peu répandu, repose sur un principe différent. C'est uniquement sur le saccharimètre Soleil-Dubosc et le polarimètre Laurent, les seuls dont on fasse couramment usage en France, que nous insisterons.

Jusqu'à l'année dernière, le commerce des sucres s'etait servi exclusivement, surtout dans notre pays, du saccharimètre Soleil-Dubosc. Cet appareil se rencontre aujourd'hui encore dans un grand nombre de sucreries et de raffineries, et c'est à lui par conséquent qu'il convient d'abord de donner notre attention.

Le fonctionnement de cet appareil repose sur la rotation qu'une solution de sucre (saccharose) fait éprouver au plan de polarisation de la lumière ; des organes spéciaux adaptés au saccharimètre permettent de mesurer exactement la valeur de cette rotation.

L'expérience a prouvé qu'en dissolvant dans l'eau un poids de sucre pur, qu'il est facile de fixer par la détermination exacte du pouvoir rotatoire du saccharose, étendant la solution au volume de 100 centimètres cubes et introduisant une partie de cette liqueur dans un tube de 20 centimètres de longueur, on détermine une rotation du plan de polarisation égale à celle que produit une lame de quartz, perpendiculaire à l'axe, de 1 millimètre d'épaisseur.

Une règle graduée en centièmes se meut de 100 divisions (de 0 à 100), lorsqu'on place sur le trajet de la lumière polarisée soit la dissolution du sucre pur, soit la lame de quartz de 1 millimètre.

En dissolvant sous le même volume et sous le même poids un sucre brut composé de sucre pur et de matières n'agissant pas sur la lumière polarisée, l'action observée au saccharimètre est proportionnelle à la quantité de sucre pur contenue dans le sucre brut, de telle sorte que la rotation produite se traduit sur la division rectiligne par un nombre de centièmes indiquant par une seule lecture la richesse du sucre soumis à l'essai.

Le saccharimètre est disposé de telle sorte que la position initiale du plan de polarisation étant bien déterminée, on puisse y revenir exactement après avoir interposé la solution du sucre à essayer.

Deux lames de quartz, inverses, se teignent de couleurs complémentaires quand elles sont traversées par la lumière polarisée et donnent dans l'instrument deux images colorées d'une manière complémentaire, formant chacune la moitié du disque commun que l'observateur voit en mettant l'œil à l'instrument. Pour une seule position du plan de polarisation, la coloration des deux demi-disques est la même et le disque paraît uniformément coloré. Si l'on interpose la solution sucrée, le plan de polarisation est dévié et l'égalité des teintes est détruite. Un organe spécial, le compensateur, que l'observateur peut mouvoir à la main, permet de ramener le plan de polarisation à sa position première, c'est-à dire de rétablir l'égalité des teintes des deux demi-disques, et c'est pendant ce mouvement que la règle graduée en centièmes se déplace d'un nombre de divisions qui indique immédiatement, par une seule lecture, la richesse du sucre analysé.

(1) Nous discuterons dans la deuxième partie de ce Rapport la valeur de ces coefficients.

Le saccharimètre, lorsqu'il est bien réglé, donne, entre des mains suffisamment exercées, des résultats exacts à $^1/_2$ pour 100 ; mais, en général, cet instrument est mal réglé ; on l'emploie sans le vérifier, ce qui explique la différence des résultats obtenus sur des sucres identiques qui ont été analysés par des essayeurs du commerce ou dans des sucreries, et par nous dans nos laboratoires, avec des appareils bien installés et bien réglés. Mais en réglant convenablement l'instrument par des moyens que chacun peut avoir à sa disposition, notamment en vérifiant que les cent divisions de l'échelle correspondent bien au déplacement du plan de polarisation produit par une lame de quartz, perpendiculaire à l'axe, de 1 millimètre d'épaisseur, on arrive à des déterminations exactes et toujours comparables entre elles, ainsi que des expériences contradictoires faites par divers essayeurs du commerce et par nous l'ont prouvé.

L'emploi du saccharimètre à teintes présente deux inconvénients :

1° L'observation se fait en établissant dans l'instrument à vide l'égalité des teintes des deux demi-disques et en la rétablissant après l'interposition de la liqueur sucrée; or, l'appréciation des teintes ne peut pas être faite par tous les observateurs d'une manière comparable; elle dépend de la sensibilité et d'une aptitude spéciale de l'œil. De plus, elle est fatigante et, pour un même observateur, elle diffère suivant son état de fatigue plus ou moins grand.

2° Les sucres bruts sont généralement colorés, et il est impossible quelquefois de les décolorer complétement par les procédés ordinaires, dans lesquels on est obligé d'éviter l'emploi de tout agent pouvant altérer le sucre. La liqueur sucrée d'essai présente alors une coloration jaune rougeâtre qui altère les teintes des deux demi-disques et peut même quelquefois les éteindre en partie.

De là des erreurs qui, dans certains cas, rendent l'essai tout à fait incertain et même impossible.

Aujourd'hui, dans les laboratoires de l'administration, comme aussi dans un grand nombre de laboratoires particuliers, on a substitué avec le plus grand succès un instrument nouveau, le polarimètre à pénombre, à celui que nous venons d'étudier.

L'inventeur du polarimètre à pénombre est un physicien anglais, M. Jellet, mais les dispositions que ce savant avait données à l'appareil primitif ont été successivement modifiées par M. Cornu, par M. Dubosc et surtout par M. Laurent, qui l'ont amené à la forme essentiellement pratique qu'il possède aujourd'hui.

Dans le polarimètre à pénombre, les deux demi-disques *différemment colorés* du saccharimètre sont remplacés par deux disques *inégalement éclairés*, de telle sorte que c'est par l'appréciation de l'égalité de deux ombres, et non plus de l'identité de deux colorations, que le phénomène se manifeste. La position du plan de polarisation primitive est fixée par la teinte également obscure des deux demi-disques; en interposant la liqueur sucrée, cette égalité est détruite, l'un des deux demi-disques devient très-lumineux et l'autre devient noir. On fait alors mouvoir les pièces fixées à la division centésimale, de manière à rétablir l'égalité d'obscurité initiale. Le nombre de centièmes dont la division a marché donne la richesse du sucre. On emploie comme source de lumière la flamme d'une lampe à alcool ou d'un bec de gaz coloré en jaune par le sel marin fondu.

Cet instrument est d'une sensibilité remarquable, et les indications qu'il fournit, en même temps qu'elles sont d'une exactitude inconnue jusqu'ici, s'obtiennent sans aucune fatigue pour l'œil, même pour les personnes les moins exercées.

La difficulté résultant de l'appréciation des couleurs se trouve donc écartée avec le polarimètre à pénombre. Il en est de même du deuxième inconvénient que nous avons tout à l'heure signalé dans l'emploi du saccharimètre, inconvénient dû à la coloration rougeâtre des solutions fournies par les sucres inférieurs. M. Laurent, en effet, entre autres perfectionnements apportés par lui à la construction du polarimètre, a eu l'idée heureuse d'adapter à l'appareil qu'il construit un dispositif mobile permettant de faire varier les plans de polarisation dans les deux moitiés du faisceau produit par le polariseur, de l'angle qui convient le mieux pour conserver le maximum de lumière suivant la teinte du liquide sucré soumis à l'observation.

Grâce à cette disposition, grâce aussi à la sensibilité de l'instrument, sensibilité qui permet d'observer, s'il est nécessaire, à travers un tube de 10 centimètres seulement, la coloration des liquides sucrés, lorsqu'elle se produit, ne saurait plus apporter aucune gêne aux observations.

C'est à cause de ces qualités, c'est parce qu'il permet d'obtenir sans aucune difficulté des déterminations à la fois exactes et précises, que le polarimètre de M. Laurent a été, préférablement à tout autre, adopté par l'administration française.

Cependant, la pratique du polarimètre a fait reconnaître un défaut résultant du mode de construction adopté jusqu'ici pour les tubes dans lesquels est enfermé le liquide sucré. Ces tubes, en effet, sont terminés par des galets en verre serrés entre la tranche du tube de laiton et une rondelle de cuivre. Dans ces conditions, on voit quelquefois le verre serré outre mesure présenter des phénomènes de trempe qui déterminent une déviation sensible du plan de polarisation. Pour remédier à cet inconvénient, MM. Riche et Bardy ont eu récemment l'idée de faire construire par M. Laurent des tubes dans lesquels les galets en glace ne peuvent jamais, et quoi qu'il arrive, être soumis à un serrage exagéré. MM. Riche et Bardy ont obtenu ce résultat en déterminant le contact des galets et de la tranche du tube au moyen de disques en caoutchouc ou mieux de ressorts à boudin maintenus simplement par la bonnette des tubes. Les tubes ainsi construits ne présentent aucun des inconvénients signalés plus haut et donnent le même titre, soit que l'on serre avec une grande force, soit que l'on tourne le tube sur lui-même, de façon à lui faire occuper diverses positions.

Rien de plus simple, d'ailleurs, que la pratique du polarimètre.

La prise d'essai du sucre brut, prise d'essai sur laquelle nous reviendrons dans un instant, est pesée, jetée dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, recouverte d'une petite quantité d'eau, additionnée d'une matière épurante quelconque (acétate de plomb, habituellement), et le volume est complété à 100. Le liquide est alors filtré, on en remplit un tube de 20 centimètres de longueur, et l'on compte au polarimètre la notation directe indiquant en centièmes la richesse du produit.

Jusqu'à ces derniers temps, le poids adopté pour la prise d'essai au saccharimètre avait été fixé à 16^{gr}.35, ce qui revient à dire que 16^{gr}.35 de sucre produisent la même déviation du plan de la lumière polarisée qu'une plaque de quartz de 1 millimètre d'épaisseur. Même encore aujourd'hui, ce chiffre est resté en usage dans un certain nombre de laboratoires. Ce nombre est trop élevé, son adoption repose sur une connaissance inexacte du pouvoir rotatoire du sucre pur. Dans un Mémoire présenté à l'Académie des sciences au mois de mai 1875, MM. de Luynes et Aimé Girard ont établi que le pouvoir rotatoire du sucre pris à l'état de pureté maxima que l'on puisse lui communiquer actuellement est égal pour la lumière jaune d'une lampe à gaz salé à 67°.18'. D'où l'on déduit que la quantité de sucre pur équivalente, pour cette même lumière, à une lampe de quartz de 1 millimètre d'épaisseur, est représentée par le poids de 16^{gr}.19. C'est d'après ces données que sont gradués les polarimètres de M. Laurent.

En adoptant ce chiffre comme prise d'essai, la lecture du disque gradué du polarimètre fait directement connaître à l'observateur, et sans aucune correction, la richesse du brut analysé en sucre cristallisable. On a cru longtemps qu'il devait en être autrement et que dans cette lecture il était nécessaire de tenir compte de l'influence exercée sur la lumière polarisée par le sucre réducteur (glucose ou autre) contenu dans les sucres bruts. Nous-mêmes, dans les notes diverses que nous avons présentées sur cette question, avions cru devoir adopter cette manière de voir, conforme d'ailleurs aux idées ayant cours dans la science. Mais des travaux récents sont venus jeter sur ce point une lumière nouvelle. MM. Aimé Girard et Laborde (1), reprenant une idée émise dès 1851 par M. Dubrunfaut (2), ont établi expérimentalement que le sucre réducteur contenu dans les sucres bruts, dans les mélasses de sucrerie et même dans les mélasses de raffinerie, n'exerce pas, en réalité, d'action sensible sur la lumière polarisée et est, par conséquent, incapable d'influencer les résultats fournis par

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 17 janvier 1876.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXII, p. 252.

le polarimètre, relativement à la richesse de ces produits. M. Muntz, de son côté, en étudiant un certain nombre de sucres bruts, est arrivé à des résultats analogues et a conclu de ses recherches que le glucose des sucres bruts n'a pas habituellement d'action sur la lumière polarisée. En en tenant compte à la lecture de l'appareil, on commet donc une erreur.

C'est là d'ailleurs un fait important à considérer à un autre point de vue encore. A l'origine de l'emploi des procédés saccharimétriques, et afin de dégager l'influence exercée par ces sucres réducteurs sur l'observation directe, M. Clerget avait été conduit à proposer l'opération difficile, incertaine, de l'inversion du sucre cristallisable par les acides. Cette manière de faire, combattue par beaucoup de bons esprits, avait été depuis, à cause des difficultés et des incertitudes qu'elle présente, abandonnée par les praticiens. Il devient inutile de s'en préoccuper aujourd'hui. Du moment, en effet, où les sucres réducteurs n'exercent pas d'action sensible sur la lumière polarisée, la lecture directe du polarimètre suffit à faire connaître le volume réel du brut en sucre cristallisable.

2° *Dosage du sucre réducteur.*

Le dosage du sucre réducteur que souvent on désigne sous les noms *d'incristallisable*, *d'inverti*, *d'interverti*, etc., et pour lequel, afin de simplifier, nous admettrons la dénomination imparfaite de *glucose*, repose sur la réaction remarquable que ce sucre exerce, à l'exclusion du saccharose, sur les solutions alcalines de tartrate de cuivre. Au contact de ces solutions, le glucose s'oxyde aux dépens du bioxyde de cuivre qu'elles contiennent, et celui-ci, soluble dans la liqueur alcaline, passe aussitôt à l'état de protoxyde rouge qui, insoluble dans cette même liqueur, se précipite à l'état pulvérulent. De cette précipitation résulte en outre la décoloration de la liqueur, tandis que, au contact de ces mêmes solutions, et pourvu que l'opération soit conduite rapidement, le saccharose reste inaltéré et ne détermine ni précipitation d'oxyde rouge, ni décoloration de la liqueur.

Si bien que, étant donné le mélange de l'un et de l'autre de ces sucres, c'est chose facile d'y doser le glucose en mesurant ou bien la quantité d'oxyde rouge précipité ou bien le degré de décoloration de la liqueur.

Dans ces conditions, le dosage du glucose est des plus simples et rentre dans le cadre des opérations ordinaires dont tous les chimistes ont l'habitude et qu'on désigne sous le nom de *dosages par les liqueurs titrées*.

La pratique de ce dosage a été réglée par divers expérimentateurs, notamment par MM. Fehling, Frommherz, Barreswil, etc. Voici, en deux mots, de quelle façon l'opération est habituellement conduite : une solution de tartrate de cuivre fortement alcaline est préparée à l'avance et titrée au moyen d'une quantité déterminée de sucre inverti ; dans un ballon ou dans un tube de large diamètre, on introduit un volume connu de cette liqueur, puis, dans la solution bouillante, on verse, goutte à goutte, la liqueur sucrée à examiner, après avoir eu soin de la débarrasser, par l'acétate de plomb, des matières organiques autres que le glucose et susceptibles d'agir comme lui sur la solution cuivrique.

Le point de saturation est indiqué par la cessation du précipité rouge et la décoloration de la liqueur.

La préparation de la liqueur cuprique exige certaines précautions, et l'on a publié dans ce but un grand nombre de formules. Nous ne nous étendrons pas sur ce sujet. Les proportions indiquées par MM. Violette, Champion et Pellet, Loiseau, etc., donnent toutes également, et comme l'ancienne formule de Fehling, de bons résultats, lorsque la préparation a été faite avec des produits suffisamment purs et conduite avec soin. Le chimiste devra seulement s'astreindre à vérifier si la liqueur titrée qu'il emploie ne se décompose pas spontanément par l'ébullition et si elle ne se trouble pas par la dilution au moyen de l'eau distillée.

Une objection a été faite cependant, notamment par MM. Feltz, Loiseau, etc., au procédé de dosage par la liqueur titrée cupro-alcaline, et cette objection a été reproduite par M. le docteur Gunning dans son rapport. Elle résulte de ce fait qu'à la longue, en présence du glucose, le saccharose finit par subir, au contact de l'oxyde de cuivre alcalin, une altération capable d'influer sur les résultats.

C'est pour obvier à cet inconvénient possible, et aussi pour obtenir des résultats plus prompts, qu'au cours des conférences internationales de 1873 MM. de Luynes et Aimé Girard avaient proposé d'effectuer le dosage en suivant une marche inverse, opérant dans des capsules ouvertes, en présence de liqueurs étendues, versant la solution cuprique dans la liqueur sucrée par volumes successifs et se plaçant enfin dans des conditions analogues à celles adoptées pour l'essai des monnaies. Mais l'expérience a montré que les appréhensions fondées sur l'altération possible du saccharose étaient tout au moins exagérées, que la manière de faire qui vient d'être décrite n'était point indispensable, et qu'en suivant la marche ordinaire, pourvu que l'opération fût conduite rapidement, on arrivait à des dosages exacts, parfaitement comparables entre eux ; et c'est de cette façon, en somme, que se font aujourd'hui tous les dosages de glucose, tant dans les laboratoires de l'État que dans les laboratoires particuliers.

3° *Dosage des cendres.*

L'introduction du dosage des matières minérales dans les méthodes d'analyse des sucres a été proposée presque simultanément, en 1851, par M. Dubrunfaut et par M. Peligot. M. Dubrunfaut conseillait de calciner le sucre soumis à l'analyse et de déterminer ensuite, au moyen d'une liqueur sulfurique normale, le titre alcalimétrique du charbon laissé par cette calcination. M. Peligot proposait, de son côté, de doser les matières minérales en incinérant complétement la matière sucrée et de considérer ensuite chaque millième des cendres ainsi obtenues comme capable de maintenir à l'état de mélasse quatre ou cinq millièmes de sucre cristallisable. C'était appliquer dès lors au poids des cendres un coefficient variable de 4 à 5, et c'est exactement de cette façon que se fait aujourd'hui encore l'application au rendement de la donnée fournie par leur dosage.

Peu de temps après les publications de M. Dubrunfaut et de M. Peligot, les méthodes que l'un et l'autre avaient proposées furent modifiées en Allemagne par M. le docteur Scheibler, qui conseillait d'humecter le sucre, avant l'incinération, de quelques gouttes d'acide sulfurique, de manière à le boursoufler et à le transformer en charbon poreux plus aisément combustible. Cette manière de faire s'est rapidement généralisée, et on la voit aujourd'hui employée à l'exclusion de tout autre dans les laboratoires de l'industrie. C'est également celle qu'ont adoptée les laboratoires de l'État.

L'opération est simple et facile. Dans une nacelle de platine tarée à l'avance on place 4 grammes de sucre, on recouvre celui-ci de quelques gouttes d'acide sulfurique et on porte la nacelle à l'entrée d'un moufle chauffé soit au charbon, soit au gaz. L'action est d'abord vive et doit être surveillée, mais bientôt, le sucre étant entièrement charbonné et la masse en repos, la nacelle est poussée dans le moufle et abandonnée à elle-même jusqu'à incinération complète. Le résidu de l'incinération est alors pesé et son poids est considéré comme équivalent, à une correction près que nous indiquerons tout à l'heure, au poids des impuretés minérales.

L'aspect des cendres obtenues dans ces conditions, aussi bien que leur proportion, fournit de suite à l'essayeur exercé des renseignements précieux. Les cendres du sucre, en effet, ainsi que l'a établi M. Peligot, ne varient habituellement que dans des limites restreintes, tant sous le rapport de leur nature que sous le rapport de leur quantité, et, par conséquent, toute variation inusitée de l'une ou de l'autre est considérée par lui comme l'indice d'une anomalie dont il doit rechercher la cause soit naturelle, soit intentionnelle.

4° *Dosage de l'eau.*

Enfin, l'essai saccharimétrique comprend habituellement le dosage de l'eau, dosage qui, en réalité, ne présente, au point de vue du rendement, aucune utilité sérieuse, mais que les essayeurs ont maintenu jusqu'à ces derniers temps comme permettant de vérifier l'exactitude générale de l'analyse. Ce dosage de l'eau ne présente d'ailleurs rien de particulier. La dessiccation du sucre a lieu à l'étuve, à la température de 110 degrés. L'opération est lente, et, de toutes celles que comprend la saccharimétrie, on doit la considérer comme la moins certaine. L'analyste, en effet, est obligé, pour la mener à bien, de porter à plusieurs reprises

sur la balance, et jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids, la pesée primitive soumise à la dessiccation.

MM. Riche et Bardy (1) ont proposé récemment de faire subir à la marche ordinaire de l'analyse saccharimétrique une modification permettant d'assurer à l'essai une garantie d'exactitude plus grande, et en même temps de reconnaître si le sucre se trouve mélangé de matières insolubles. Cette modification consiste essentiellement dans l'emploi d'une pesée unique pour les opérations successives que cet essai comporte.

La pesée est faite quintuple de la prise d'essai ordinaire, soit $16.19 \times 5 = 80.95$, et amenée au volume de 250 centimètres cubes. Sur ce volume on prélève 50 centimètres cubes contenant 16.19, que l'on consacre à l'essai polarimétrique direct; à la même liqueur on emprunte, soit directement si elle est claire, soit après filtration d'une quantité plus grande si elle contient des matières en suspension, 10 centimètres cubes contenant $3^{gr}.238$, et on fait couler les 10 centimètres cubes dans une capsule de platine tarée où on ajoute aussitôt 1 centimètre cube environ d'acide sulfurique. La capsule est portée alors d'abord dans une étuve, puis dans le moufle, comme à l'ordinaire. Une nouvelle portion de la même liqueur est enfin utilisée pour le dosage du glucose.

Formule de l'analyse saccharimétrique.

Lorsque, par les procédés que nous venons d'indiquer, l'analyste a déterminé le titre polarimétrique du sucre à essayer, qu'il y a dosé le glucose par la liqueur cupro-alcaline, les cendres par l'incinération sulfurique, et l'eau par la dessiccation directe, il transforme les résultats obtenus qui ne représentent en somme que la composition du sucre, au moyen de coefficients, et à l'aide de ces coefficients il attribue à ce sucre un rendement probable au raffinage. Les coefficients actuellement adoptés par le commerce et aussi par l'Administration sont : 5 pour le poids des cendres diminué de 0.1, et 2 pour le poids du glucose.

Soit donc un sucre marquant 90 au polarimètre, contenant 2.8 pour 100 de glucose, 1.71 de cendres et 3.5 pour 100 d'eau, on commence par retrancher du poids des cendres = 1.71 le dixième de ce poids soit 0.17, et l'on obtient ainsi pour les cendres le chiffre conventionnel $1.71 - 0.17 = 1.54$. Puis, pour calculer le rendement, on retranche du titre polarimétrique 90 ce poids multiplié par 5, soit 7.70, et le poids de glucose 2.8 multiplié par 2, soit 5.6. Le rendement sera donc en ce cas $90 - (7.70 + 5.6) = 76.70$.

Tels sont les usages commerciaux, telles sont aussi les conditions dans lesquelles les essayeurs de l'État ont, depuis une année, analysé en France plus de 15,000 échantillons de sucre soumis à l'impôt, analyses qui ont fourni sur la composition du sucre que l'on rencontre habituellement sur le marché français des renseignements précieux que l'on trouvera résumés par séries dans la troisième partie de ce rapport.

MÉTHODE PAR DIFFÉRENCE

Cette méthode repose sur la détermination directe de la richesse des produits bruts en sucre cristallisable et sur l'évaluation du rendement de ces bruts au raffinage.

Adoptée par le gouvernement français dès 1851, elle devint la base de la loi votée le 13 juin de la même année par l'Assemblée nationale, loi dans laquelle il était dit que : « Le rendement des sucres et des sirops, ayant une richesse absolue de 99 pour 100, est fixé à 98 pour 100 et décroît successivement de 2 centièmes pour chaque degré centésimal de sucre brut.

Cette loi, sur les dispositions de laquelle nous reviendrons dans la deuxième partie de ce rapport, n'a jamais été appliquée; elle a été remplacée en 1852 par un décret ramenant la perception de l'impôt au système des types. Mais sa simplicité d'exécution ayant, en 1873, lors des conférences internationales tenues à Paris, appelé l'attention des délégués de la

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 19 juin 1876.

Belgique, nous devons l'examiner, comme la méthode précédente, au double point de vue des procédés qu'elle emploie et du coefficient auquel elle a recours. Sous le premier point de vue, elle ne nous retiendra qu'un instant. Dans les conditions normales, en effet, elle ne doit comprendre qu'une seule détermination. Celle-ci consiste dans l'évaluation directe, et au moyen de polarimètre, de la richesse du sucre brut en sucre cristallisable.

C'est seulement dans le cas où le sucre se présente en pâte, à l'état de sirop, ou bien seulement, d'après MM. les délégués de la Belgique, chargé d'une quantité d'eau anormale, qu'à cette première opération il devient nécessaire d'en adjoindre une deuxième qui consiste dans l'évaluation de la quantité d'eau excessive que le sucre contient. Cette évaluation se fait d'ailleurs par le procédé de dessiccation directe.

Nous avons suffisamment insisté, dans ce qui précède, sur ces deux opérations pour qu'il soit en ce moment inutile d'y revenir.

Quant à l'estimation du rendement, elle demande une étude attentive que nous aborderons dans la deuxième partie de ce rapport. Cette estimation se fait simplement en déduisant du titre polarimétrique fourni par l'observation directe du sucre brut une quantité égale à la différence existant entre ce titre et 100, ce qui revient en somme, comme le disait la loi du 13 juin 1851, à diminuer le rendement de deux centièmes pour chaque centième de sucre pur constaté en moins au polarimètre.

Soit, par exemple, un sucre ne contenant pas d'eau en excès et marquant 90 au polarimètre : la différence de ce titre à 100 étant 10, on se contente, pour fixer le rendement, de retrancher le chiffre 10 du titre trouvé. Le rendement devient, par conséquent, $90 - 10 = 80$.

Cette méthode, on le voit, se présente dans des conditions extrêmes de simplicité, mais, comme nous espérons le montrer tout à l'heure, elle ne paraît pas, au point de vue de l'appréciation du rendement, se rapprocher de la vérité autant que la méthode précédente.

Il est important de faire remarquer en outre, dès à présent, qu'exigeant le dosage de l'eau (cette opération est la plus délicate et la moins sûre de toutes les opérations précédemment décrites) toutes les fois que la proportion en paraît excessive, elle ne présente, au point de vue de la pratique, qu'une bien faible supériorité sur la méthode que nous venons de décrire, laquelle n'exige en réalité que le titrage polarimétrique, le dosage des cendres et celui du glucose, ce dernier, d'ailleurs, devenant inutile pour presque tous les sucres de betterave.

Conclusion.

De l'étude qui précède résulte, suivant nous :

1° Que les procédés basés sur le lavage des sucres, quelle que soit l'ingéniosité dont leurs auteurs ont fait preuve, ne peuvent être utilisés que pour la détermination du sucre *cristallisé* que les bruts contiennent et que ces procédés ne peuvent, en l'état actuel de l'industrie, servir à l'estimation du rendement de ces sucres au raffinage ;

2° Que la méthode saccharimétrique usitée en France, au contraire, tenant compte dans ses opérations des impuretés que les sucres bruts contiennent, peut servir à l'évaluation approchée du rendement de ces sucres au raffinage, si l'on applique aux nombres que cette méthode fournit certains coefficients qu'il paraît possible de fixer avec une exactitude relative, en se basant à la fois sur les résultats de l'analyse scientifique et sur les faits établis par la pratique industrielle; ces coefficients, d'ailleurs, n'étant en aucune façon considérés comme immuables et pouvant se modifier au fur et à mesure que les méthodes industrielles ou la découverte de faits nouveaux viendraient justifier ces modifications.

II

APPLICATION DES RÉSULTATS FOURNIS PAR L'ANALYSE

A L'ÉVALUATION DU RENDEMENT

Parmi les méthodes que nous venons d'étudier, deux seulement ont recours à des coeffi-

cients pour évaluer le rendement des bruts au raffinage; ce sont : 1° la méthode mélassimétrique; 2° la méthode par différence.

C'est de la méthode mélassimétrique que nous nous occuperons en premier lieu.

MÉTHODE MÉLASSIMÉTRIQUE

Ainsi qu'il a été établi au chapitre précédent, la méthode employée par le commerce des sucres et adoptée par l'administration française, se plaçant à un point de vue différent des autres méthodes, comprend le dosage de tout le sucre *cristallisable* que contient le produit brut, aussi bien celui qui se trouve à l'état *cristallisé* que celui qui est immobilisé à l'état *de sirop*. Elle exige ensuite la détermination quantitative des matières étrangères, que l'on considère généralement comme capables d'exercer une influence sur le rendement au raffinage, et, enfin, la mesure de cette influence au moyen de coefficients.

C'est de la fixation de ces coefficients que nous nous occuperons maintenant. Mais, dans cette étude, nous éviterons avec soin toute affirmation trop absolue, et, sans abandonner le terrain scientifique, c'est à la pratique industrielle que nous demanderons surtout de nous servir d'appui.

Parmi les impuretés que l'analyse permet de doser dans le sucre brut, deux sont, d'après les usages commerciaux, affectées de coefficients : les cendres et le glucose. Nous chercherons d'abord si ces coefficients se justifient; nous verrons ensuite s'il est possible d'en fixer la valeur.

1° Coefficient des cendres.

Il importe tout d'abord de ne pas se méprendre au sujet de la signification que possède le dosage des cendres et du coefficient qu'il convient d'attribuer à ce dosage.

A l'origine de la méthode, on admettait que la formation de la mélasse, l'immobilisation d'une partie du sucre à l'état de sirop était due principalement à la présence des sels minéraux libres, indépendants, dont les principaux étaient les chlorures et les nitrates; on admettait, en un mot, que ces sels étaient des corps mélassigènes.

Aujourd'hui les idées se sont beaucoup modifiées sur ce sujet. MM. Anthon, Marshall, Scheibler, Maumené, Durin, etc., ont montré, soit par l'étude des produits commerciaux, soit par des expériences directes, que l'influence des sels libres était beaucoup moindre qu'on ne l'avait cru jusqu'alors.

Ce serait une erreur cependant que de considérer cette influence comme nulle, et sans entrer dans les détails de tous les travaux publiés sur ce sujet, il nous suffira de rappeler, d'une part, que M. Dubrunfaut, en éliminant, au moyen de l'osmose, une partie des chlorures et des nitrates contenus dans la mélasse, retire aujourd'hui industriellement de celle-ci une portion notable de sucre qui, sans cela, y fût restée immobile, incristallisable; d'une autre, que M. Feltz, dans un Mémoire couronné par la Société industrielle du Nord, a montré que si la présence des chlorures et des azotates n'empêche pas la cristallisation du sucre par le refroidissement et le repos, elle a tout au moins le grave inconvénient de nuire d'une façon sensible à la cuite en grains, et de la rendre impossible lorsque le sirop en contient des quantités considérables.

Mais si, au sujet des sels minéraux indépendants, on rencontre des opinions différentes, il n'en est plus de même au sujet des composés difficilement cristallisables que l'on voit figurer parmi les impuretés. Ceux-ci, en effet, de l'avis de tous aujourd'hui, communiquent au liquide une viscosité qui, physiquement et non chimiquement, s'oppose à la cristallisation du sucre. Or, parmi ces substances incristallisables, figurent quelques matières neutres, mais figurent aussi des sels nombreux formés par l'union d'acides organiques et de bases minérales : pectates, gommates, malates, acétates, etc., à côté desquels M. le docteur Gunning fait figurer, et avec juste raison, les sucrates et glucosates eux-mêmes qui, suivant lui, doivent être considérés comme les principaux agents de l'immobilisation du sucre. Soumis à l'incinération sulfurique, ces composés gommeux, cause essentielle de la formation de la

mélasse, laissent, tout comme les chlorures et les nitrates, un résidu de sulfates alcalins et terreux.

Et comme, ainsi que l'a établi M. Péligot, on sait aujourd'hui que la composition des cendres laissées par la combustion des sucres bruts varie peu, quel qu'ait été le mode de culture employé pour la betterave ou la canne; comme on sait, en un mot, que les sels à acides organiques et les sels proprement dits s'y rencontrent généralement avec les mêmes proportions, il n'y a point lieu de s'étonner si, en laissant de côté les cas extrêmes, on constate, entre le poids des cendres et celui des impuretés totales, un rapport régulier que MM. Monnier, Sostman, Feltz et autres font osciller entre 0.45 et 0.65, soit environ 0.50.

Cette considération suffit à justifier la méthode qui, par la détermination des cendres, pense arriver à une évaluation au moins approximative des impuretés totales (glucose non compris) que renferment les sucres bruts. L'emploi de la méthode trouve d'ailleurs une explication toute naturelle dans ce fait que le produit de l'incinération sulfurique représente alors, et les sels à acides organiques, dans lesquels ces acides ont été remplacés par l'acide sulfurique lui-même, et les sels minéraux dans lesquels celui-ci a de même remplacé l'acide azotique et l'acide chlorhydrique.

L'emploi de l'acide sulfurique à l'incinération apporte cependant, dans l'expression du résultat, une perturbation dont il est nécessaire de tenir compte. C'est chose admise aujourd'hui que le poids des cendres sulfatées est supérieur au poids qu'aurait eu le résidu carbonaté fourni par l'incinération directe, et c'est, depuis longtemps déjà, une coutume commerciale de diminuer de 0.1 le poids des cendres sulfatées. Des recherches récentes de M. Violette, doyen de la Faculté des sciences de Lille, ont même établi que la diminution de 0.1 était insuffisante, et de la comparaison attentive d'un grand nombre de cendres, ce savant a conclu que la diminution devait être de 0.2. Cette manière de voir a été vivement appuyée par d'autres chimistes, par MM. Champion, Pellet, Marié, etc., et, en présence de cette concordance d'opinions, il semble raisonnable d'adopter la modification proposée. Nous considérerons donc comme cendres le poids des cendres sulfatées diminué de deux dixièmes.

A ces cendres qui, ainsi que nous l'avons tout à l'heure indiqué, se présentent en rapport constant avec les produits visqueux qui immobilisent le sucre cristallisable dans la mélasse, à ces cendres que l'on doit regarder comme les témoins proportionnels des impuretés totales, il convient de donner un coefficient qui permette d'évaluer la proportion du sucre que ces impuretés totales immobilisent.

Celui que le commerce a adopté depuis longtemps, qui, aujourd'hui encore, sert aux transactions commerciales, est le chiffre 5. De l'avis de tous les hommes compétents, ce chiffre est trop élevé et laisse au raffinage une marge trop considérable; il convient de l'abaisser.

C'est dans les travaux incontestés de M. Dubrunfaut que se trouve la mesure de cet abaissement. M. Dubrunfaut a démontré, en effet, que, dans les mélasses de raffinerie qu'il a désignées sous le nom de *mélasses normales*, c'est-à-dire dans les mélasses épuisées, incapables de déposer du sucre, débarrassées de glucose par un travail alcalin énergique, ne renfermant, en un mot, aucune cause de perturbation, le rapport des cendres sulfatées au sucre immobilisé était représenté par le chiffre 4 ou par un chiffre légèrement inférieur, c'est-à-dire que chaque partie de cendres sulfatées immobilise environ quatre parties de sucre cristallisable. Ce coefficient est, on le voit, bien voisin de celui que M. Peligot indiquait dès 1851. D'ailleurs, les résultats publiés par M. Dubrunfaut ont été depuis vérifiés par plusieurs expérimentateurs, et nous avons nous-mêmes pu en constater l'exactitude en analysant des mélasses de même nature.

On peut donc, sans être téméraire, considérer comme raisonnable le coefficient 4 proposé par M. Dubrunfaut, surtout si l'on tient compte de la substitution du chiffre 0.2 au chiffre de 0.1, généralement adopté pour la rectification du poids de cendres fourni par l'incinération sulfurique.

2° Coefficient du glucose.

A côté des impuretés organiques et minérales dont l'analyste estime la proportion par le

dosage des cendres sulfatées, se rencontre, en quantité généralement inappréciable dans les sucres indigènes, en quantité quelquefois très-considérable dans les sucres exotiques, ce sucre réducteur de nature incertaine, mais de propriétés nettement définies que nous avons désigné sous le nom de glucose.

A cette impureté, il convient d'ouvrir un compte spécial.

Si, en effet, le raffineur, lorsqu'il turbine et fond des sucres indigènes, n'accorde au glucose qu'une faible attention, ce glucose, au contraire, devient, lorsqu'il opère sur des sucres exotiques, l'objet de ses justes préoccupations.

Jusqu'à ces derniers temps, le glucose avait été considéré comme un corps mélassigène par excellence, et, sur la foi de la tradition, on admettait qu'une partie du glucose avait la faculté d'immobiliser, dans les mélasses, deux fois son poids de sucre cristallisable. De là l'usage commercial d'accorder au glucose déterminé par l'analyse le coefficient 2.

En 1870, M. Maumené, le premier, avait émis quelques doutes sur le pouvoir mélassigène du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux; mais ces doutes, que n'accompagnait pas une démonstration expérimentale, n'avaient pas prévalu.

Récemment, M. Durin est venu jeter sur cette question une lumière complète et changer du tout au tout les opinions ayant cours à ce sujet ; par une série de recherches bien entendues, exécutées sur des mélanges artificiels, et par l'étude d'un grand nombre de mélasses du commerce, M. Durin a démontré que le glucose n'avait, en effet, qu'un pouvoir mélassigène très-faible ; dans certains cas même, d'après les recherches dont nous nous occupons, ce pouvoir serait nul.

Lorsqu'on étudie, en effet, les nombres fournis par l'analyse des mélasses, et surtout des mélasses de raffinerie de canne, on reconnaît que les cendres, même prises au coefficient 4, suffisent pour expliquer l'immobilisation de la plus grande partie du saccharose que ces mélasses contiennent, et qu'il ne reste, par conséquent, qu'une place restreinte à l'action du glucose qui accompagne les autres impuretés.

Il ne faudrait pas croire cependant que l'influence du glucose sur la cristallisation du sucre soit absolument nulle, et M. Feltz a montré, d'autre part, que lorsque la proportion de glucose atteint 1 pour 1 $^1/_2$ de saccharose, la concentration devient difficile, et qu'une telle masse retient environ poids égaux de sucre et de glucose que l'on n'arrive pas à séparer par cristallisation.

Ce n'est donc pas dans un pouvoir mélassigène évidemment faible qu'il faut chercher l'origine de l'action redoutable que le glucose exerce sur les produits de la raffinerie de canne ; cette origine est toute différente de ce que l'on avait cru jusqu'ici, et c'est ailleurs, c'est dans la faculté que le glucose possède de se multiplier dans de grandes proportions pendant le raffinage, qu'il la faut aller chercher. C'est chose certaine, en effet, pour quiconque a suivi avec attention les travaux de cette industrie, qu'on y voit, au cours des opérations, les proportions de sucre réducteur augmenter sans cesse aux dépens du sucre cristallisable.

M. Feltz, dans une étude remarquable publiée en 1872, a ouvert la voie dans laquelle il convient de rechercher l'origine de cette formation. Ce savant a démontré, en effet, qu'un mélange à proportions variables de sucre cristallisable et de sucre inverti par l'action des acides, soumis à l'action d'une température de 70 degrés, et mieux à la température de l'ébullition, va se chargeant peu à peu en glucose dans des proportions considérables.

Mais les résultats obtenus par M. Feltz ne sauraient être considérés comme absolument concluants; d'une part, en effet, il a opéré avec des produits artificiellement préparés ; d'une autre, il n'a point mesuré au polarimètre la perte en cristallisable répondant à la production du glucose. Pour obtenir sur ce point une certitude complète, c'était chose nécessaire que d'opérer sur des produits industriels et de déterminer à l'aide du polarimètre les relations entre le saccharose disparu et le glucose formé.

C'est ce que vient de faire M. Aimé Girard : dans une Note présentée à l'Académie des sciences au moment même où ce rapport s'achevait, M. Aimé Girard a exposé qu'après avoir été prélever lui-même en raffinerie, à Nantes, au Havre, à Paris, au pied des filtres, dans les bacs, etc., des échantillons d'origine certaine (sirops et masse cuite), les uns à réaction neutre, les autres à réaction acide, il les avait soigneusement analysés, puis maintenus pendant des

temps variables à une température n'excédant pas 65-70 degrés, c'est-à-dire absolument comparable aux températures auxquelles ces produits se trouvent exposés en raffinerie, depuis la fonte des bruts jusqu'à la cristallisation des vergeoises, et que, dans ces conditions, il avait vu constamment la proportion de sucre cristallisable diminuer, la proportion de sucre incristallisable augmenter au contraire.

C'est au glucose, d'ailleurs, que la transformation du saccharose doit être attribuée, et non pas, comme on aurait pu le croire tout d'abord, à l'acidité dont les sirops de canne se trouvent presque toujours et normalement affectés. L'expérience le montre nettement, car parmi les sirops mis en expérience, il en est plusieurs dont, au début, l'état de neutralité était parfait, et même tendait vers l'alcalinité; sous l'influence de la chaleur, on a vu ces sirops perdre leur neutralité, en même temps que l'on y voyait croître, d'une part le glucose, d'une autre, les matières précipitables par l'acétate de plomb et nées, sans aucun doute, de la transformation du saccharose. Nous ne rechercherons pas ici l'explication théorique de ces phénomènes; leur importance pratique nous suffit, et cette importance est considérable.

Si l'on réfléchit, en effet, que tous les sucres de canne renferment du glucose, que quelquefois la proportion en est très-grande; si l'on constate, ainsi que l'expérience industrielle l'apprend, que les plus belles clairces pour pains, même lorsqu'elles ont été faites avec des sucres turbinés, renferment 1 ou 2 pour 100 de glucose; si l'on considère, enfin, que par la simple cuite, la richesse saccharine de ces clairces diminue; que la diminution s'accuse davantage au deuxième jet; qu'enfin elle devient très-considérable lorsqu'on passe aux bâtardes et aux vergeoises; si l'on réfléchit à tous ces faits, on ne sera plus étonné de l'importance du rôle que joue le glucose préexistant dans les sucres bruts, pendant les opérations du raffinage.

L'emploi d'un coefficient spécial pour le glucose se trouve donc pleinement justifié; mais, ceci posé, une deuxième question se présente beaucoup plus difficile à résoudre, et pour la solution de laquelle les données scientifiques nous font défaut. Quelle doit être la valeur de ce coefficient?

Les expériences de M. Aimé Girard nous montrent nettement que, pendant le raffinage, le glucose va peu à peu amoindrissant la richesse saccharine; mais elles ne nous disent pas et elles ne pouvaient pas nous dire quelle est la proportion de cet amoindrissement.

Pour résoudre cette question, il n'est dans l'état actuel de la science et de l'industrie qu'un seul moyen, que nous croyons raisonnable, c'est de s'appuyer sur les usages commerciaux, usages nés de la libre concurrence et des conditions débattues chaque jour entre acheteurs et vendeurs. Or, ces conditions sont aujourd'hui parfaitement connues, du moins en France; l'achat et la vente des sucres de canne, sauf pour les chargements flottants, ont cessé de se faire comme autrefois a la nuance; depuis près d'une année, la vente à l'analyse est entrée dans les habitudes commerciales de nos ports; tous les sucres de place s'achètent de cette façon, et, dans tous les traités authentiques que nous avons eus entre les mains, nous avons toujours vu déduire du rendement saccharimétrique le glucose affecté du coefficient 2. En présence de l'impossibilité où la science se trouve de traduire en chiffres exacts l'influence du glucose, influence sur l'importance de laquelle elle n'a d'ailleurs aucun doute, nous proposons de s'en référer aux usages commerciaux et d'affecter au glucose le coefficient 2.

Des classes de rendement. — Dans la législation actuellement en vigueur, les sucres destinés au raffinage, après que leur rendement a été déterminé au coefficient 5 ponr les cendres, et 2 pour le glucose, sont d'après ce rendement même placés dans un certain nombre de classes à chacune desquelles on attribue un rendement déterminé, et pour chacune desquelles le Trésor perçoit, en conséquence, des droits différents.

Cette manière de faire est aujourd'hui désapprouvée par tous les hommes compétents. Le surclassement et le déclassement de sucres, quelquefois pour une différence d'un quart de degré, entraînent, dans ces conditions, des charges qui sont absolument disproportionnées avec la variation que cette différence doit apporter au rendement. En outre, elle engage le fabricant de sucre à se tenir toujours aussi près que possible de la limite supérieure de la

classe à laquelle son produit appartient, de façon à payer pour une richesse maxima un droit minimum, et de ce fait le Trésor se trouve constitué en perte.

Aussi considère-t-on aujourd'hui comme plus sage et plus équitable de supprimer la classification et de percevoir l'impôt au degré. La précision des procédés scientifiques justifie absolument cette nouvelle manière d'envisager les choses, et l'opinion à ce sujet étant à peu près unanime, il nous paraît inutile d'insister sur cette amélioration.

MÉTHODE PAR DIFFÉRENCE

Dans la première partie de ce rapport, nous avons exposé déjà en quoi consistent les opérations que comporte cette méthode : titrage polarimétrique direct et détermination de l'eau, lorsque les sucres semblent présenter une humidité anormale. Nous avons indiqué aussi le coefficient auquel elle a recours. Le titre polarimétrique une fois déterminé, elle en prend la différence à 190, et du titre lui-même retranche ensuite cette différence. Le chiffre ainsi obtenu représente le rendement.

Cette méthode d'évaluation du rendement se justifie-t-elle ? C'est ce que nous allons examiner.

C'est dans l'analyse des mélasses que cette méthode, comme celle que nous avons précédemment développée, va chercher son point d'appui. Elle considère que les mélasses de composition régulière, lorsque du moins elles proviennent du raffinage des sucres de betterave, renferment environ deux parties de sucre, une partie d'eau et une partie d'impuretés diverses, ce qui revient à dire que ces impuretés réunies immobilisent, à l'état inscristallisable, deux fois leur poids de sucre.

A priori, on voit que ce raisonnement est identique à celui sur lequel nous nous sommes appuyés lorsque nous avons cherché à justifier, avec M. Dubrunfaut, le coefficient 4 appliqué aux cendres, celles-ci étant considérées comme représentant sensiblement la moitié des impuretés totales.

Mais, il faut le remarquer de suite, ce raisonnement, nous l'avons appliqué uniquement au cas où le glucose n'intervient pas au raffinage, et, aussitôt que nous avons vu celui-ci apparaître, nous avons dû aborder, pour apprécier son influence, un autre ordre d'idées. Si nous avons pu, sans abandonner le terrain scientifique, nous appuyer sur la composition des mélasses normales et non glucosées, c'est qu'avec ces mélasses nous nous trouvions en présence d'un élément fixe, la matière minérale qui ne peut naître des opérations du raffinage et dont la proportion, tout au plus, peut s'abaisser dans une certaine mesure, au bénéfice du raffineur par l'action du noir.

Mais il en est tout autrement lorsque nous nous plaçons en face de mélasses glucosées. Les mélasses provenant du raffinage des sucres indigènes ne contiennent quelquefois que 2 et 3 pour 100 de glucose, mais souvent aussi elles en contiennent jusqu'à 6 et 7 pour 100. Dans les mélasses provenant du raffinage des exotiques, cette proportion est bien plus considérable, elle s'abaisse rarement au-dessous de 20 à 25 pour 100, et, dans certains cas, on la voit s'élever jusqu'à 35 pour 100. Par contre, la proportion de sucre cristallisable diminue et tombe de 47 à 50 pour 100 qu'elle est dans les mélasses de betterave, jusqu'à 35 et même 30 pour 100. Le rapport constant que nous avons signalé entre les matières minérales et les impuretés, ce rapport sur lequel nous avons basé notre raisonnement, et sur lequel se base aussi la méthode par différence, disparaît donc dans ce cas, et c'est pour corriger cette cause d'inexactitude que, dans la méthode mélassimétrique, il devient nécessaire de doser le glucose et de lui affecter un coefficient personnel.

C'est ce que ne fait pas la méthode par différence; elle s'en tient au raisonnement que nous venons de rappeler, raisonnemeut exact quand les produits analysés ne renferment pas de glucose, inexact qnand ils en contiennent des proportions notables.

L'élément analytique et aussi l'élément industriel font donc défaut dans cette circonstance.

Un autre inconvénient de cette méthode réside dans la nécessité de déterminer l'eau par la dessiccation, toutes les fois que la quantité de celle-ci paraît dépasser les limites normales. Ici, en effet, se présente une grave difficulté. C'est chose épineuse que de décider quelle est la proportion normale d'eau que peut renfermer un sucre brut, un sucre de canne surtout.

Les échantillons qui ont donné les écarts considérables que nous indiquions tout à l'heure ne renferment que de 3 à 6 pour 100 d'eau, et personne ne saurait affirmer que ce sont là des proportions anormales.

Du reste, et il est important de le faire remarquer en terminant, la méthode par différence, inscrite dans la loi de 1851, n'a jamais été considérée par le législateur comme représentant exactement le rendement au raffinage. Elle avait comme corollaire l'exercice des raffineries et n'était regardée en réalité que comme une méthode de prise en charge : une tolérance considérable de 6 pour 100 était accordée au raffineur, et l'exercice avait surtout pour but la constatation des excédants.

DES FRAUDES

Depuis que l'emploi de la saccharimétrie pour la perception de l'impôt sur les sucres est à l'ordre du jour, les adversaires, adversaires inconscients pour la plupart, de cette méthode, font grand bruit de la prétendue facilité qu'elle offre à la fraude.

Cette prétendue facilité n'existe pas plus pour la saccharimétrie que pour les autres méthodes scientifiques de perception des impôts, et la fraude, à coup sûr, est, dans ce cas, moins aisée qu'avec l'ancien système des types. Il nous sera facile, nous l'espérons, de convaincre sur ce point les adversaires que compte cette méthode.

Examinons, en effet, quelles sont les fraudes qui peuvent être tentées.

1° On peut tenter d'ajouter directement, par simple mélange mécanique, des matières solides aux sucres terminés.

Il est à peu près inutile de nous arrêter à cette sorte de fraude : les chimistes de l'Administration sont trop habiles, leur œil est trop exercé pour qu'on puisse craindre de les voir dupes d'une sophistication aussi grossière. Celle-ci à déjà été tentée; elle a éte découverte aussitôt.

2° On peut essayer d'ajouter au sucre brut en cours de fabrication des substances étrangères qui se disséminent dans sa masse et ne puissent être immédiatement reconnues à la simple vue.

Deux cas peuvent alors se produire : ou bien ces substances sont solubles dans l'eau, ou bien elles y sont insolubles.

Rien n'est plus simple que de découvrir la première de ces fraudes et d'annuler le bénéfice que le fraudeur en attendait. En effet, c'est chose établie sans conteste qu'aucune substance insoluble n'est mélassigène, qu'aucune substance insoluble n'est capable d'immobiliser une parcelle de sucre, et dès lors, pour rendre cette fraude impossible, il suffit d'introduire dans la loi cette disposition que les substances insolubles ne seront affectées d'aucun coefficient. Les opérations ne s'en trouveront pas compliquées, et pour mener à bien cette séparation des matières insolubles inertes et des matières solubles nuisibles à la cristallisation du sucre, il suffira d'adopter la marche conseillée par MM. Riche et Bardy, et de faire le dosage des cendres sur une portion filtrée de la prise d'essai.

Restent donc les sels solubles. A leur sujet, nous ferons remarquor d'abord que la liste de ceux qui pourraient, à la rigueur, être employés, est extrêmement restreinte. L'analyse des cendres normales des sucres a été faite maintes et maintes fois, et l'on sait, à une faible variation près, quels sont les sels que ces sucres contiennent et quelle en est la quantité. Toute proportion anormale de cendres, la présence de tout composé inusité suffirait à appeler l'attention du chimiste, et la fraude, par conséquent, se trouverait bientôt découverte. L'addition de ces matières étrangères amènerait, du reste, dans la fabrication de tels troubles qu'il est peu probable qu'on la voie jamais tentée par un manufacturier soucieux de ses intérêts. Si ce sont des chlorures, ceux-ci, en s'accumulant dans les bas produits, en altéreront la qualité, à ce point que ces bas produits deviendront invendables. Le raffineur qui achètera, même les premiers jets d'une fabrication semblable, les trouvant d'un titre salin élevé, appliquant à ce titre le coefficient usuel, ne les admettra en somme qu'à un prix proportionnel à leur rendement, et le bénéfice de la fraude se trouvera bientôt compensé par les pertes

subies. Si ce sont des azotates dont le prix élevé se prête peu aux opérations de ce genre, les conséquences seront les mêmes; si ce sont des sulfates, il sera impossible d'en ajouter une proportion sensible sans qu'aussitôt le chimiste ne se trouve averti.

Parmi les matières de falsification, enfin, on place au premier rang et comme la plus dangereuse, la chaux. Il en serait ainsi, en effet, si la chaux pouvait impunément être ajoutée aux produits de la sucrerie; mais il n'en est rien, et quiconque a suivi en fabrique quelqu'une de ces cuites gommeuses, lourdes, difficiles, qui font le désespoir des cuiseurs et qui proviennent d'une alcalinité trop grande ou d'une carbonatation incomplète; quiconque a essayé de turbiner ces sucres alcalins calcaires qui refusent de se purger et restent adhérents au panier de la turbine comme une véritable gomme: quiconque. en un mot, a été témoin des accidents que cause la présence de la chaux ou même des sels calcaires en excès dans les sirops et les sucres, reconnaîtra de suite que la falsification par la chaux serait funeste à celui qui en serait l'auteur. L'addition des carbonates alcalins produirait des résultats analogues.

Ces considérations suffisent à justifier l'opinion que nous émettions au début de ce paragraphe et à établir que la falsification soit du produit en cours de fabrication, soit du produit terminé par l'addition de matières étrangères, est beaucoup moins à redouter que le croient certaines personnes. Sans doute, et nous le reconnaissons volontiers, ce sera toujours chose possible pour un fraudeur que de tenter l'addition de ces matières étrangères, à la main, au moment de la prise d'échantillon, et de chercher à adultérer ainsi le petit lot sur lequel doit être prélevée la prise d'essai. Mais la saccharimétrie, en cette circonstance, ne fait que rentrer dans la situation de toutes les méthodes employées à la perception de l'impôt. De quelque façon que cet impôt doive être perçu, il faudra bien toujours prélever des échantillons, et, à quelque mode d'appréciation que ces échantillons soient destinés, il faut toujours admettre qu'ils puissent être modifiés dans leur aspect ou leur composition. C'est en face d'une simple question de surveillance qu'on se trouve alors, et les administrations des contributions indidirectes et des douanes sont habituées à se défendre, et à se défendre avec succès contre les tentatives de fraudes non moins graves.

D'ailleurs, nous le répétons, les essayeurs de l'État, attentifs aux intérêts du Trésor, fixés sur la composition normale des sucres, sauraient bientôt atteindre toute addition frauduleuse de matières minérales. Les méthodes ordinaires de l'analyse chimique leur en fournissent largement les moyens, et chaque jour la pratique des laboratoires les mettra en possession de procédés plus expéditifs et plus sûrs de poursuivre la falsification. C'est ainsi que, tout récemment, MM. Riche et Bardy ont proposé de soumettre les sucres supposés chaulés à l'action modérée d'un courant d'acide carbonique, afin d'y découvrir immédiatement la présence de la chaux en excès.

DÉCHET DE FABRICATION

Les opérations de raffinage entraînent toujours un déchet important. Quelque soin que l'on apporte aux opérations, une partie notable du sucre se perd dans l'usine sous l'influence de causes nombreuses qu'il est inutile de rapporter ici, et dont, d'ailleurs, nous ne saurions mesurer l'importance. Ce déchet a été fixé précédemment par l'Administration, et d'après les renseignements qu'elle s'est procurés, à 1.5 pour 100. C'est ce chiffre que nous adopterons.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En résumé, parmi les diverses méthodes proposées pour évaluer la richesse des sucres et leur rendement au raffinage, celle qui nous paraît se rapprocher le plus de la vérité est celle qui consiste :

1° A mesurer au polarimètre la richesse du sucre brut en sucre cristallisable, sans correction ;

2° A doser les cendres du sucre par l'incinération sulfurique, à diminuer de deux dixièmes

le poids trouvé à la balance et à retrancher du chiffre de richesse absolue le poids des cendres ainsi rectifié, en lui appliquant le coefficient 4.

3° A doser le glucose par les liqueurs cupro-alcalines, et à retrancher de la richesse absolue son poids affecté du coefficient 2;

4° A fixer à 1 $^1/_2$ pour 100 le déchet de fabrication;

5° Enfin, à supprimer les classes et à percevoir l'impôt au degré de rendement.

Si cette manière de voir était adoptée, si les coefficients ci-dessus proposés étaient considérés comme se rapprochant suffisamment de la vérité, la question pourrait être regardée comme résolue sans qu'il fût nécessaire de se préoccuper d'aucune difficulté pratique. En effet, l'expérience qui, pendant une année, vient d'en être faite, permet d'affirmer dès à présent que l'analyse saccharimétrique, telle que nos conclusions la résument, peut être poursuivie avec une égale sécurité pour les intérêts des particuliers et pour ceux du Trésor, avec l'organisation qu'elle comprend actuellement et le personnel qui y est employé. C'est ce que montrera, nous l'espérons, l'exposé sommaire que nous faisons de cette organisation dans la troisième partie de ce rapport.

III

ORGANISATION DU SERVICE D'ANALYSE DES SUCRES EN FRANCE

EN CONFORMITÉ DE LA LOI DU 30 DÉCEMBRE 1875.

En exécution de la loi sur les sucres, votée le 30 décembre 1875 par l'Assemblée nationale, l'Administration des contributions indirectes a créé six laboratoires régionaux pour le titrage des sucres.

Ces laboratoires sont situés à Lille, Valenciennes, Arras, Amiens, Saint-Quentin et Clermont-Ferrand; chacun d'eux est dirigé par un chimiste en chef et un chimiste adjoint, lesquels ont sous leurs ordres des employés de l'Administration en nombre suffisant pour répondre aux exigeances du service.

Il a été, en outre, institué à Paris un laboratoire central, duquel relèvent les laboratoires régionaux. Ce laboratoire, placé sous la direction de M. Ch. Bardy, compte deux chimistes adjoints et cinq préparateurs. Sa mission consiste à contrôler les résultats des laboratoires régionaux et à assurer l'unité d'action dans tout le service. Il s'occupe, en outre, de l'analyse de tous les échantillons qui ont présenté quelques anomalies et qui lui ont été signalés par les laboratoires régionaux.

Le nombre des analyses exécutées dans ces divers laboratoires, pendant la campagne 1875-1876, s'élève à 11,500 environ. Toutes ces analyses ont été faites en double et recommencées quand les résultats se trouvaient différer d'une manière sensible.

L'installation des laboratoires est telle qu'on pourrait augmenter dans une très-large mesure le nombre des échantillons à analyser journellement sans qu'il puisse en résulter un encombrement où un retard préjudiciable aux intérêts de l'industrie.

L'administration des douanes a, de même, créé dans nos principaux ports des laboratoires destinés spécialement à l'analyse des sucres exotiques et des sucres de betterave étrangers. Ces laboratoires sont situés à Marseille, Nantes, Bordeaux, le Havre et Dunkerque.

Le personnel scientifique de chacun des laboratoires de Marseille, Nantes et Bordeaux se compose d'un chimiste en chef et d'un chimiste adjoint. Au Havre et à Dunkerque, un chimiste en chef suffit à assurer le service.

Le service tout entier est centralisé entre les mains de M. V. de Luynes, professeur au Conservatoire des arts et métiers, qui, en même temps, est chargé de la direction du laboratoire central installé à Paris par l'administration des douanes.

Ce laboratoire central a pour mission, non seulement d'analyser les sucres importés de l'étranger pour le travail des raffineries de Paris, mais encore de contrôler les analyses des laboratoires des ports et de rechercher la solution de toutes les questions scientifiques que

soulève la pratique de ces analyses. Le personnel scientifique de ce laboratoire se compose de trois chimistes adjoints.

Le nombre des analyses exécutées dans ces divers laboratoires, pendant la campagne 1875-1876, s'élève à 5,525, soit, pour les administrations des contributions indirectes et des douanes réunies, un total de 17,025 analyses.

Enfin, au cas de désaccord entre les contribuables et l'administration, les sucres sont soumis à l'appréciation des commissaires experts du gouvernement institués près le ministère de l'agriculture et du commerce. Ces sucres sont alors analysés à nouveau dans le laboratoire placé sous la direction de M. A. Riche, professeur à l'École supérieure de pharmacie.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31; février, p. 198, et mars, p. 268.

Fer. — Fonte, fer forgé, acier, leur préparation et leurs propriétés.

Par le docteur Adolphe Gurlt, de Bonn (1).

II. — Fer malléable.

Il est difficile de fixer d'une manière précise la limite entre le fer doux ou malléable et l'acier, car de l'un à l'autre les transitions sont insensibles. Toutefois, le caractère distinctif le plus saillant, c'est la propriété qu'a l'acier de se tremper. A quoi tient cette différence? C'est que l'acier contient à peu de chose près 0.25 de carbone pour cent.

PROPRIÉTÉS ET CONSTITUTION DU FER MALLÉABLE

W. Armstrong (2) a insisté sur la texture cristalline que prend le fer forgé ou passé au laminoir. Selon lui, le fer fibreux cristallise réellement à l'état rigide. Or, on sait qu'il est difficile pour certains corps de cristalliser au sein de solutions impures; aussi présume-t-il empêcher la cristallisation du fer en ajoutant une impureté, par exemple du nickel dans une proportion variable entre 0.05 et 1 pour 100. L. Thompson (3) prétend aussi obvier à cet inconvénient en ajoutant au fer, dans le four à puddler, 1 pour 100 de nickel.

Cependant on a depuis longtemps constaté que la cristallisation n'est autre chose qu'un phénomène ordinaire d'élasticité : les petits cristaux élastiques du fer, ses fibres violemment étirées par le marteau ou le laminoir, tendent à reprendre leur forme sous l'action de la chaleur, d'ébranlements prolongés et de forts courants électriques (4).

Il se produit alors une désagrégation qui est un phénomène purement mécanique, conséquence des vibrations qu'éprouve le fer dans toute sa masse. Comme elles s'accomplissent avec des vitesses inégales et dans des directions différentes, il se produit aux points d'intersection des interférences où le mouvement est nul; celui-ci atteint, au contraire, son maximum au sommet des ondulations. Sous l'action de ce double tiraillement les petits cristaux puissamment tendus acquièrent assez de jeu pour manisfester leur élasticité, puis ils reviennent plus ou moins complétement à leur forme cubique.

---

(1) Suite et fin. — Voir nos précédents numéros, p. 206 et 281.

(2) Armstrong. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVIII, p. 416.

(3) Thompson. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1863, p. 380; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 475.

(4) Gurlt. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLX, p. 131; *Wagner's Jahresbericht*, 1861, p. 37.

Le fer malléable est transparent au rouge. Secchi (1) a prouvé ce fait par l'expérience. Apparemment cette propriété est commune à bien d'autres métaux. H. Deville et Troost (2) ont reconnu qu'il est perméable aux gaz tels que l'hydrogène, à haute température; cependant les ampoules de l'acier de cémentation peuvent aussi être le résultat d'une réaction des parcelles des scories qu'elles renferment sur le carbone du fer. Le fer est cassant au rouge, quand il contient du soufre; ce fait est connu de vieille date et on l'attribuait à la présence du cuivre. Cependant V. Eggertz a montré que le fer contenant 0.5 pour 100 de cuivre est à peine cassant au rouge et que le meilleur fer suédois de Dannemora contient encore 0.03 de cuivre.

Pour éliminer le phosphore qui rend le fer cassant à froid, G. Parry (3) refond au fourneau à réverbère, avec du coke pur, les barres obtenues après le puddlage, et il affine de nouveau la fonte ainsi obtenue. La fonte purifiée de cette façon est aussi employée à la préparation de l'acier Bessemer. Nous donnerons plus loin de plus amples détails sur ce sujet.

Morin (4) a observé que les rails de chemin de fer devenaient cassants à froid; cette observation a été faite sur les lignes de l'Est; il n'y eut pas moins de 498 rails qui cassèrent, du 11 décembre 1860 au 31 janvier 1861. Des observations analogues ont été faites aux chemins de fer suédois pendant les froids de l'hiver. Les rails défectueux étaient de fer phosphoré de Middelsborough.

H.-W. Harmann (5), inspecteur de la société préservatrice des explosions de chaudières à vapeur, de Manchester, trouva des tôles de chaudières qui avaient été fabriquées avec de la fonte préparée avec de l'hématite du Lancashire et qui devinrent cassantes au rouge naissant, sans que l'on en connût la cause. Cette propriété est partagée aussi par la fonte qui contient du silicium.

Wehrle a prouvé qu'une petite quantité d'arsenic est un obstacle à la malléabilité du fer. Cette observation est confirmée par Mrazeck (6) qui a analysé du fer en barre de Hongrie, très-difficile à forger. Ce fer contenait :

As.	0.375
αC.	0.055
P	0.290
Co.	0.017
Ni.	0.021
Cu	Trace.
S.	Trace.

Aux observations anciennes de Riley sur les propriétés du fer fondu, H. Caron (7) en a ajouté de nouvelles.

Du fer pur fut fondu au chalumeau à hydrogène de Lœsing, par portions de 50 à 150 grammes, en un culot, exempt de boursouflures, dont la densité était de 7.880. Le fer fondu dans le creuset avec des gaz carbonés avait une densité de 7.833; forgé, il avait acquis la densité de 7.868; étiré en fil, celle de 7.847. Rouge, il est facile à forger et se rapproche du cuivre par sa douceur et sa ductilité; froid, il se laisse également bien étirer en fil. Le fer fondu dans le creuset par le procédé ordinaire était plus dur; il présentait souvent des facettes sur sa cassure; il était moins ductile et il était difficile de l'étirer en fil au rouge. Une lamelle de ce fer, portée au rouge dans un courant d'hydrogène, donna une quantité d'eau considérable et perdit jusqu'à 0.5 pour 100 de son poids : ce fer avait donc contenu de l'hydrogène absorbé. Le fer *brûlé*, cassant au rouge, tel qu'on l'obtient dans le fourneau de Bes-

(1) Secchi. *Comptes-rendus*, t. LXIV, p. 778.

(2) Deville et Troost. *Comptes-rendus*, t. LVII, p. 965; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXI, p. 201.

(3) Parry. *London Journal of Arts*, etc., août 1862, p. 80.

(4) *Moniteur scientifique* 1864, p. 1010.

(5) Harmann. *Polytechnisches Centralblatt*, 1860, p. 1626.

(6) Mrazeck. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1862, p. 408.

(7) Caron. *Comptes-rendus*, t. LXX, p. 451 et 1263.

semer, lorsqu'on soumet les charges à un courant d'air excessif, ce fer se comporte de la même manière. (Voir à l'acier Bessemer.)

H. Deville (1) a fait d'intéressants essais relatifs à l'action de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur le sesquioxyde de fer, au rouge. De la limaille de fer, placée dans une nacelle de platine qui fut introduite elle-même dans un tube de porcelaine, fut chauffée à 150, 265, 860 et 1040° centigrades, et l'on fit passer par-dessus de la vapeur d'eau. Dès 150 degrés, il y eut décomposition de l'eau, cependant l'action fut plus faible lorsque la température et la tension de la vapeur d'eau augmentèrent.

E. von Bibra (2) a fait de très-intéressantes communications sur la composition chimique d'anciens objets de fer et d'acier, notamment de lames, de glaives et de poignards, de pointes de lance, etc. Parmi ces objets, dix-neuf sont de provenance romaine et quatre de provenance hellénique. Dans sept d'entre eux la teneur en α-carbone varie entre 0.05 et 0.25; ces objets sont donc de fer doux; dans les autres elle s'élève jusqu'à 1.30 pour 100; ces derniers sont donc de fer dur et d'acier; il y en a onze qui contiennent de 0.01 à 0.18 pour 100 de cobalt, ce qui est très-remarquable et prouve que le minerai était du fer spathique, probablement de Brescia et de Bergamo, dans la Haute-Italie; ce fer spathique contient des minerais de cobalt, comme la *pierre d'acier* (*Stahlstein*) de Siegen et de Kamsdorf. Parmi dix-huit objets de fer trouvés en Allemagne, il n'y en a que deux qui contiennent de 0.03 à 0.10 de cobalt; il y en a six qui contiennent moins de 0.25 d'α-carbone, et les autres en contiennent jusqu'à 1.25. Quatorze pièces du moyen âge sont toutes de fer aciéreux ou d'acier contenant jusqu'à 1.20 d'α-carbone, tandis qu'une lame de scie de l'époque moderne en contenait 1.15 et un ressort de montre 1.45. Ce travail est aussi très-important pour les archéologues.

PRÉPARATION DU FER MALLÉABLE

E. Stœhr (3) a fait une communication étendue sur la conduite des fourneaux usités au Bengale. Ces fourneaux ont 3pieds,5 de hauteur, de 8 à 9 pouces d'épaisseur de parois; ils ont un gueulard rond de 6 pouces de diamètre et, aux tuyères, ils ont une section elliptique de 16 et 10 pouces de diamètre. La partie antérieure est ouverte, mais pendant la fusion elle est fermée avec de l'argile. Avec une quantité d'oxyde magnétique de fer variant entre 110 et 112 livres, et en employant 7 $^1/_2$ pieds cubes de charbon de bois de *Schorea robusta*, on a préparé, en six ou huit heures, 37 $^1/_2$ livres de fer malléable, tandis que la scorie, pour 18 ou 19 pour 100 d'acide silicique contenait encore de 62 à 70 pour 100 de protoxyde et de sesquioxyde de fer.

La préparation directe du fer doux à l'aide de minerais riches a été aussi fréquemment tentée et perfectionnée dans ces derniers temps; elle est pratiquée aujourd'hui dans des fourneaux de 11 pieds de hauteur, à Torsczko, près de Thorda et à Plotzko, près de Vajda-Hunyad, en Hongrie, et à Stari-Majdan et Lubje, en Bosnie, et à Smarkow en Turquie.

Le procédé de Chenot (4) a été employé en 1856 et 1857 à Couillet, à Pontcharra et à Hautmont; il consistait à charger du minerai de fer riche avec du charbon de bois dans une cornue en maçonnerie, chauffée par l'extérieur, et à réduire ainsi le minerai. Le fer obtenu de la sorte, après refroidissement, était moulu, comprimé, puis soudé ou fondu avec des substances carbonées.

La méthode proposée par Gurlt en 1866 consistait à chauffer des minerais riches et à les réduire par l'oxyde de carbone; elle a été modifiée par Clerk (5) qui a réduit par l'oxyde de carbone, au rouge, dans un cylindre chauffé par l'extérieur, les minerais riches de Bilbao;

(1) Deville. *Comptes-rendus*, t. LXX, p. 1105 et 1201; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 23.

(2) E. v. Bibra. *Alte Eisen-und Silberfunde* (Découvertes de fer et d'argent antiques), Nuremberg, 1873, p. 13, 17 et 21; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 85.

(3) Stœhr. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1863, p. 17.

(4) Chenot. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1864, p. 194.

(5) Clerk. *Génie industriel*, 1864, t. I, p. 283; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1864, p. 60.

dans les fourneaux de Bolueta, selon la méthode primitive, l'oxyde de carbone enflammé traverse la colonne de minerai en la chauffant et la réduisant; ce dernier procédé a subi, de la part de Tourangin, une modification insignifiante.

La méthode de Rogers, à Newark, État de New-Jersey, Amérique du Nord, consiste à réduire par le charbon l'oxyde de fer magnétique dans des cylindres qui ont de 16 à 20 pieds de hauteur et 6 pieds de largeur; en six ou huit heures on obtient de l'éponge de fer; de demi-heure en demi-heure on en prend de 110 à 130 livres que l'on introduit dans un fourneau à puddler et on les rassemble en en formant une loupe; il est nécessaire qu'une quantité suffisante de scorie fondue se trouve dans le fourneau. C'est de cette façon que l'on obtient de l'éponge do fer, au moyen de résidus de pyrites, dans des fourneaux à flamme, à la fonderie de cuivre de Bede, en Angleterre, et que Blair (1) prépare le même produit, à l'aide d'un riche minerai de fer, à Pittsburg, en Amérique.

Le plus récent procédé de ce genre est celui de C.-W. Siemens (2), de Londres, dont il sera question plus loin. La réduction avait été opérée d'abord dans un cylindre à chauffage extérieur, puis dans un *fourneau* dit *à cascade*, enfin dans un cylindre tournant; mais toujours par mélange intime du minerai de fer avec le charbon. Dans le procédé adopté en dernier lieu, le minerai à réduire est chauffé directement, comme dans le procédé de Gurlt, par les gaz du générateur. Tandis que, dans les autres méthodes de réduction, les minerais de fer ne fondent pas et que le fer réduit en conserve encore la forme, dans les deux derniers procédés de Siemens, le minerai est amené à un état semi-liquide, et pendant qu'il se trouve à cet état, le charbon réduit le fer ou, comme dit Siemens, le précipite.

La préparation du fer au moyen de la fonte est très-souvent précédée d'un traitement particulier de la fonte, l'affinage au foyer usité en Styrie et en Carinthie ou le puddlage. Le but de cette opération préliminaire est de séparer le silicium et une partie du soufre et du phosphore, mais surtout de transformer la fonte grise en fonte blanche, c'est-à-dire de dissoudre le β-carbone et de le convertir en α-carbone. L'oxydation du carbone dans le four à puddler ne commence qu'après dissolution du graphite, ce qui dure souvent très-longtemps, souvent même plus d'une heure lorsque la fonte est très grise. Le puddlage est donc accéléré par l'affinage préliminaire, et la période de brassage qui dure très-longtemps lorsque la fonte est grise, riche en carbone, est notablement réduite, période d'ailleurs fatigante pour les puddleurs. Pour atteindre le même but sans fusion spéciale, comme jusqu'ici elle avait été usitée dans le feu de finerie anglais ou dans le four à flamme, Ad. Müller (3) fait insuffler par le vent de la tuyère du sesquioxyde de fer pulvérisé dans le foyer du haut fourneau; ce qui produit un effet semblable à celui qui a lieu quand on ajoute du minerai riche en fer à la fonte grise; fait qui s'accomplit, par exemple, à la fonderie de l'Esperance (*Hoffnungshütte*) de Herborn en Nassau et à Finspong en Suède. Il se sépare du graphite et une scorie riche en fer laquelle attaque vivement le fourneau. Le fer devient alors blanchâtre. Dans les anciens fourneaux alimentés par le charbon de bois de la vallée de Schleiden, dans l'Eifel, on a obtenu le même résultat en soufflant avec une tuyère pointue sur la surface du fer pendant qu'il était encore dans le foyer, opération durant laquelle a eu lieu une oxydation partielle. J.-P. Budd (4), à Istal-y-Fera, raffine la fonte sortie du haut-fourneau en la coulant dans des coquilles enduites d'hématites broyées; le métal entre alors en ébullition et projette des flammes blanches qui sont produites par la combustion du silicium, du moins en apparence; car la teneur en silicium de la fonte, de 1 pour 100 est ramenée à 0.002 ou 0.003. La réaction est encore plus énergique quand on mélange au minerai en poudre un peu d'azotate de soude.

C'est en vertu du même principe qu'on exécute le procédé de Fr. Ellershausen (5) usité à la fonderie de Schœnberger et 60 à Pittsburg, dans l'Ohio.

---

(1) Blair. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1874, p. 160.

(2) Siemens. *Engineering*, mai 1873, p. 320.

(3) *Polytechnisches Centralblatt*, 1864, p. 285.

(4) Budd. *Mechan. Magaz.*, 1869, n° 50, p. 334; *Engineering*, octobre 1869, p. 224.

(5) Ellerskausen. *Engineering*, janvier 1870, p. 21; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1870, p. 132 *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 34.

Dans cette fonderie, la poudre d'oxyde de fer magnétique et d'hématite rouge est mélangée mécaniquement à la fonte coulée dans les moules. La masse, qui contient pour 100 parties de fonte 30 parties de minerai, présente dans le four à puddler, lors de la fusion, une pâte épaisse, et la réaction s'opère pour le mieux. Le procédé est applicable avec des minerais de bonne nature; avec des minerais impurs, comme à Dowlais, il est préjudiciable.

Les analyses suivantes donnent des éclaircissements sur la réaction chimique : A est de la fonte préparée à Pittsburg dans un four chauffé au coke avec l'oxyde magnétique du lac Supérieur ; *b* est du fer malléable préparé avec cette fonte par la méthode ordinaire; *c* est aussi du fer malléable préparé par le procédé d'Ellershausen ; ce fer provient de la même fonte. β est la scorie du puddlage de *b*, et γ celle de *c*.

	αC	βC	Si	Ph	S
a.............	2.87	1.34	1.02	0.58	0.14
b.............	0.43	....	0.20	0.12	0.011
c.............	0.39	....	0.09	0.14	0.006

	SiO^2	Fe^2O^3	FeO	CaO	MgO	Al^2O^3	P^2O^3	FeS
β.........	14.02	17.71	60.31	2.08	0.84	1.44	2.54	0.88
γ.........	8.95	16.01	68.88	1.74	0.85	1.31	1.74	0.72

J. Henderson (1), lui aussi, affine la fonte en coquille avec du sesqnioxyde de fer ; seulement il ajoute un peu de spath fluor. Avec de la fonte blanche impure, n° 4, de Dalmellington, on a préparé, par ce procédé, à Blochairn près de Glascow, une fonte ne contenant que 0.04 pour 100 de soufre et 0.07 pour 100 de phosphore, laquelle, d'après les essais de Kirkaldy, possédait une grande ténacité.

Le procédé de raffinage de A. Warner (2) a été tout particulièrement recommandé dans ces derniers temps, surtout par l'inventeur lui-même. Il consiste à insinuer de la fonte riche en silicium, provenant du haut-fourneau, dans un vaisseau a raffinage au fond duquel se trouve un mélange de carbonate de chaux et de soude en poudre. Le bain métallique haut de 3pieds.5 parvient immédiatement à une violente ébullition causée par le dégagement de l'acide carbonique qui provient du calcaire décomposé ; le silicium brûle avec une flamme brillante et se transforme en acide silicique. Cet acide, comme le soufre de la fonte, se combine avec le calcium et le sodium de la matière ajoutée. Les scories ainsi formées se séparent à la surface en deux couches distinctes : celle du haut contient le soufre, celle du bas le silicium. D'après les analyses de Pattinson, la quantité de silicium a été réduite par ce procédé à 0.15 — 0.20 pour 100, tandis qu'elle était auparavant de 3 pour 100.

On a apporté également de nombreuses améliorations au four à puddler à la main. Elles ont pour objet particulier de ménager le charbon et d'augmenter la production. Mentionnons ici le four quadruple (3) de Montataire, qui a quatre portes de travail et qui permet à quatre puddleurs simultanément de travailler à une même charge fort considérable ; le fourneau de Aberyschan, près de Pontypool (4), avec chauffage au gaz et grilles en escalier, et avec foyer indépendant; puis le four à puddler de Wilson (5) aux *Bolton Iron and Steel Works* (fours à grille inclinée et mobile), et le four de J. Bodmer (6), à Newport; le mélange du fer avec les substances oxydantes est effectué par des rouleaux tournants refroidis ; enfin, le four à puddler de Head (7), avec sous-vent chaud et agitateur mécanique. On assure que ce fourneau doit fonctionner sur le pied de sept charges de fonte de Cleveland raffinée, et produire 96 pour 100.

Pour accélérer le puddlage, on a, à plusieurs reprises, eu recours à des dispositions méca-

(1) Henderson. *Egineering*, avril 1872, p. 284.
(2) A. Warner. *Engineering*, février 1875, p. 132.
(3) *Génie industriel*, 1859, p. 322 ; *Polytechnisches Centralblatt*, 1860, p. 191.
(4) *Engineering*, 1866, t. II, n° 51.
(5) Wilson. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1867, p. 199.
(6) Bodmer. *Engineering*, 1871, n° 219, p. 161.
(7) *Engineering*, mars 1872, p. 206.

niques, mais sans succès. Les agitateurs mécaniques mus par des tambours à courroies, de Dormoy (1), de Riancourt, en France, ont rendu de bons services. L'extrémité affecte la forme d'une bêche arrondie, qui, pendant la rotation, soulève le fer. Le râble à air de Richardson (2) tendrait à produire en même temps une action chimique; cet instrument est recourbé, mais creux et relié par un tube en caoutchouc à un soufflet, au moyen duquel on introduit dans le fer fondu du vent sous la pression de 5 à 6 livres. Le fer est en même temps brassé et oxydé. Aux *Parkhead Iron Works*, près de Glasgow, cette disposition, paraît-il, a fourni de bons résultats en économisant un tiers du temps et en permettant d'obtenir du fer très-pur, ne contenant que 0.031 ou 0.034 pour 100 de phosphore, et 0.025 ou 0.028 pour 100 de soufre. Le râble à vapeur de A. Weniger et J. Rossiwal (3) aurait offert les mêmes avantages : au lieu d'air, c'est de la vapeur sèche que l'on insuffle par un procédé analogue dans le bain métallique, et l'on favorise ainsi la séparation du phosphore, du soufre et de l'arsenic.

Des agitateurs mécaniques l'attention s'est portée ensuite de plus en plus sur les fours à rotation destinés à opérer le puddlage, ou machines à puddler. Nous mentionnerons ici quelques-uns de ces fours. Depuis longtemps déjà on s'est efforcé de remplacer le travail épuisant du travail à la main par des opérations mécaniques ; le professeur Schafhæutl (4), parmi d'autres inventeurs, s'est dans sa jeunesse beaucoup occupé de la métallurgie du fer ; en 1863, il avait déjà employé à Staffordshire une machine à puddler. Pour qu'une machine de ce genre satisfasse aux desiderata de l'industrie, il faut qu'elle brasse le métal avec les scories que l'on ajoute pour le purifier, il faut qu'elle puisse ouvrir le fer solidifié et enfin le transformer en une ou plusieurs loupes. Ce travail était déjà effectué par l'appareil qu'avait imaginé Œstlund, à Finsporg ; mais cet appareil ne pouvait recevoir que des charges d'environ 100 livres. Il consistait en une cuve de fer, garnie de scories et tournant autour de son axe qui était un peu incliné ; la fonte en fusion, entraînée dans le mouvement de rotation, était soumise à l'action d'une flamme de gaz de générateur au contact de l'air, jusqu'à ce que cette fonte se fût transformée en une loupe de fer doux.

Les nouveaux appareils reposent aussi sur le principe de la rotation, qui a lieu soit autour d'un axe horizontal, soit autour d'un axe vertical. Dans le premier cas ils sont plus ou moins cylindriques, dans le second ils sont creux comme des assiettes et comme elles circulaires.

Examinons d'abord la disposition des machines à puddler tournant autour d'un axe horizontal. La partie moyenne, le foyer, est mobile à l'aide de poulies et peut être mise en rotation avec des vitesses différentes, au moyen de dispositions mécaniques quelconques; par contre la cheminée et le canal qui vient y déboucher sont fixes, parfois moins larges; aussi cette dernière partie est mobile, en sorte que l'on peut pénétrer dans l'intérieur de la chambre tournante.

Le four à puddler tournant de Menelaus, à Dowlais, a une cheminée fixe ; le canal qui y débouche est fixe également ; mais une porte de travail est ménagée dans la partie intérieure du dit canal, et par cette porte on peut pénétrer dans l'intérieur du four (5) ; par contre la partie moyenne, celle qui tourne entre le pont du foyer et celui du canal et qui tourne sur des roues de frottement, est ellipsoïdale et construite en forte tôle de chaudière.

Le four de *Danks* (6), qui a été employé d'abord aux *Roane Iron Works*, à Chattanooga, dans l'Amérique du Nord, est analogue à celui qui vient d'être décrit ; seulement la partie tournante est cylindrique, et le susdit canal de communication peut se déplacer sur des rails suspendus. Il a été l'objet de nombreuses applications en Angleterre, aux *Erimus Iron Works* de Hopkins et Gilkes, à Middelsborough, à Schlessin en Belgique et à Hayanges en Lorraine. Bien que depuis deux ans on n'en entendît que des éloges, il vient depuis peu des plaintes

---

(1) Dormoy. *Mechan. Magazine*, avril 1872, p. 285.

(2) Richardson. *Practic. mechan. Journal*, t. XXIX, p. 137.

(3) Weniger et Rossiwal. *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen*, 1864, n° 28 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIV, p. 24.

(4) Schafhæutl. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 293.

(5) A. Gurlt. *Berggeist*, 1865, n° 44, p. 45 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 142.

(6) Danks. *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 67 ; *Engineering*, mai 1874, p. 335.

d'Amérique et d'Angleterre; il ne tiendrait pas ses promesses économiques, s'il faut ajouter créance à ces bruits.

La machine à puddler de Spencer (1), employée aux *Hartlepool Ironworks*, est tout à fait semblable; seulement la partie tournante se compose d'un prisme à quatre pans qui est formé de caisses en fer creuses, garnies de scories de puddlage et qui est vissé à deux disques courant sur des poulies de friction. Le grand axe du prisme forme un certain lacet avec l'axe de rotation, de sorte que chaque point de la surface intérieure prend un mouvement hélicoïdal.

Le *rotateur* de Siemens est également cylindrique et pourvu d'un chauffage régénérateur; il a 9 pieds de longueur et 4$^{\text{pieds}}$.5 de diamètre; il est employé depuis 1868 à Landore, près de Swansea (2); l'entrée et la sortie de la flamme ont lieu du même côté du foyer tournant.

Le four mécanique de Crampton, à Woolwich est semblable aux précédents, mais il est pourvu d'un appareil réfrigérant fonctionnant par l'eau et d'un mécanisme moteur perfectionné.

La machine à puddler de Howson et Thomas (3) fonctionne aux *Britannia Iron Works*; les dispositions générales sont exactement les mêmes; seule différence : le four tournant se compose de deux cônes tronqués et court sur des roues de friction qui se trouvent dans un cadre mobile; ce four, grâce à cette disposition, peut se mouvoir en avant et en arrière.

Il faut enfin mentionner la machine de W. Sellers; on s'en sert aux *Edgemoore Iron Works*, près de Philadelphie. Elle a produit une grande sensation à l'exposition de Vienne, ainsi que le four de Danks. Le four de Sellers présente la forme d'une poire couchée; il est fermé par un côté; la flamme qui vient d'un foyer régénérateur se glisse sous la voûte jusqu'à la fin de la chambre, retourne sur le fond du four et se dégage, comme dans le four de Siemens, du côté où elle est entrée, par un canal qui la conduit dans la cheminée.

Parlons maintenant des fours qui tournent autour d'un axe vertical. De ce nombre sont les fours de Williams et Bedson (4) et celui de Ehrenwerth, qui était également représenté à l'Exposition. Il est chauffé au gaz et son foyer refroidi par un courant d'eau se meut autour de son axe vertical. Dans cette espèce de four, la nature des parois du foyer a peu d'influence sur la conduite de l'opération; cependant, dans l'autre construction, la nature de ces parois a une influence décisive sur le succès des opératious, ainsi qu'on va le montrer.

Depuis que le puddlage d'une fonte pauvre en carbone, sur une sole de grès, a été de plus en plus remplacé par le puddlage, avec addition de scories, sur un foyer de fer, refroidi par l'air ou par l'eau, on s'est efforcé de trouver des matériaux propres à garnir les parois internes de ce foyer. Les scories de puddlage elles-mêmes ont fourni ces matériaux; dans les fonderies anglaises, selon Percy, ces scories ne contiennent généralement qu'une proportion d'acide silicique comprise entre 7.71 et 15.30 pour 100; on leur donne le nom de *tap cinder*; les scories des fours d'affinage, ou *mill cinder* des fonderies anglaises, les fonderies de Dowlais, par exemple, selon Riley, contiennent jusqu'à 28.71 pour 100 d'acide silicique; c'est le contraire de ce qui a lieu en Allemagne. Cela provient de ce qu'en Angleterre les soles des fours d'affinage sont presque toujours formées de sable, et de ce que sur le continent elles sont presque toujours faites de fer et de scories; aussi la scorie de puddlage, dans le premier cas, peut-elle absorber beaucoup plus d'acide silicique. Dans les fonderies allemandes, on préfère garnir le foyer avec la riche scorie de four d'affinage qui contient moins de phosphore et de soufre que la scorie de puddlage, ainsi qu'avec la scorie de laminage ou de martelage. Une substance très-usitée en Angleterre est la scorie de puddlage grillée ou *bulldog*; on l'obtient en chauffant la scorie de puddlage plusieurs jours de suite au contact de l'air; une partie légèrement fusible se sépare : le *bulldog* reste. Selon Hochstætter (5), les analyses suivantes

(1) Spencer. *Engineering*, avril 1872, p. 224; *Berggeist*, 1872, n° 32, p. 209.
(2) Siemens. *Engineering*, avril 1872, p. 244.
(3) Howson et Thomas. *Berggeist*, 1872, n° 34.
(4) Williams et Bedson. *Revue universelle des mines*, 8e année, p. 577.
(5) Hochstætter. *Berg-und Hüttenmænnische Zeitung*, 1864, p. 194.

expliquent ce qui s'est passé : *a* est une scorie de puddlage assez riche en phosphore; *b* la scorie de scorie, qui est facilement fusible; *c* la scorie grillée ou *bulldog*.

	SiO^2	FeO, Fe^2O^3	Mn^3O^4	P^2O^5
	—	—	—	—
a	22.00	54.64	8.98	13.87
b	27.05	51.43	11.15	9.60
c	17.21	72.60	4.21	5.43

On emploie aussi volontiers de riches minerais de fer, tels que l'oxyde magnétique, l'hématite rouge, l'oxyde titané, les résidus de pyrites désulfurés, *blue billy*; l'α-carbone de la fonte réduit le fer de ces substances et augmente ainsi le rendement. On peut voir dans le puddlage avec la machine de Danks quelle est l'importance de cette disposition. Pour le puddlage mécanique, il faut se placer au même point de vue relativement au choix des matériaux qui doivent garnir le foyer. Seulement il faut ajouter que les parois doivent résister au frottement mécanique, et que les fragments des parois qui pourraient être entraînés dans la loupe peuvent être enlevés facilement par la fusion. Il n'y a donc nullement lieu de recourir à des matériaux réfractaires, argiles ou quartz, d'autant plus que ces substances seraient bientôt rongées et retarderaient considérablement l'oxydation. C.-W. Siemens (1), à Londres, emploie pour son rotateur la bauxite, minéral que l'on trouve à Baux, en France, et dans la Carniole. (Se reporter au Mémoire du docteur Biedermann sur l'aluminium.) La bauxite est composée comme il suit :

Al^2O^3	53.62
Fe^2O^3	42.26
SiO^2	4.12

La bauxite est grillée, réduite en poudre fine, mélangée avec :

Graphite	6 pour 100.
Alumine	3 —

A l'état semi-plastique, elle est ajustée à un patron dans le cylindre de fer. Cependant, comme elle n'est pas fusible, elle ne peut être employée que dans des machines où la loupe est la plupart du temps refondue avec addition de fer, ainsi que dans la machine de Siemens. L'action nuisible des parcelles de parois consiste en ce qu'elles passent dans le fer qui se soude et que, sous le laminoir, elles déchirent la barre de fer dans sa longueur. C'est là le seul motif qui a fait échouer les essais tentés avec la machine à puddler de Menelaus à Dowlais, et il paraît que c'est là aussi ce qui a notablement entravé la machine du four de Danks (2) en Angleterre. Dans ces machines, la paroi du foyer est formée de deux couches superposées l'une à l'autre : la couche inférieure d'un mélange compacte d'argile réfractaire et d'un minerai de fer pulvérisé; on y ajoute un peu d'eau ; on maçonne ainsi jusqu'à hauteur d'un tiers du foyer, et on dessèche au feu; on applique ensuite comme un émail les scories de martelage sous l'action d'un feu violent et d'une rotation lente. On laisse ensuite reposer le four, et on y fond des fragments de fer et du minerai facilement fusible, puis on verse dans ce bain de grands morceaux ayant 5 à 6 pouces cubes de minerai difficilement fusible tel que l'oxyde de fer magnétique ou titané. Ces morceaux émergent à la surface du bain refroidi, et forment autour de la périphérie une croûte solide. Pour des charges de 700 livres, deux ou deux et demie tonnes de minerai sont nécessaires. Dans le fourneau de Spencer, la paroi est formée de scories de puddlage riches et d'oxyde de fer qui ont été versés fondus partie dans les caisses de fer, partie à la surface. Howson et Thomas construisent la paroi avec des pierres formées de sesquioxyde de fer; Sellers construit la base avec de l'hématite pure, du ciment hydraulique et du silicate de soude; il forme la couche supérieure avec de l'hématite et des scories fondues riches en protoxyde de fer.

Pour ce qui concerne les résultats réellement obtenus avec ces fours à puddler mécani-

---

(1) Siemens. *Engineering*, mai 1873, p. 320.

(2) *Berggeist*, 1872, nos 30 et 31; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 67.

ques, ceux de Dowlais ont fourni en une heure et demie 6 *Centner* de loupes ; le rotateur de Siemens fait en deux heures, avec 20 *Centner* de minerai, deux à trois loupes, pesant de 9 à 10 *Centner*. Le four de Spencer, avec du fer fondu, produit 10 *Centner* de fer doux en vingt-cinq minutes; Sellers, avec 6 *Centner* de fonte également liquéfiée, introduite dans un four à réverbère, fournit en trente-cinq minutes une loupe de même poids. Ses fours travaillent déjà depuis deux ans à Edgemoore, près de Philadelphie. Les fours à puddler tournant autour d'un axe vertical permettent d'éviter la plupart des inconvénients qui proviennent de la nature des matériaux avec lesquels ils sont construits.

Mentionnons encore ici que les fours régénérateurs du gaz de Friedr. Siemens, à Dresde, pour charbon de terre, bois, tourbe, etc., trouvent un emploi de plus en plus général. Indépendamment d'une notable épargne de combustible, ils offrent, grâce à la facilité de régulariser la flamme, l'avantage de produire uniformément la chaleur la plus élevée, sans excès d'air qui oxyderait le fer; par conséquent aussi le fer est moins brûlé. On a également obtenu de bons résultats des fours à gaz de Ekman et de Lundin; le four de ce dernier pour sciure de bois ; ces fours sont à condensation de la vapeur d'eau; il y a chauffage préliminaire des gaz. Ces appareils ont très-bien fonctionné, par exemple, à Prævali, à Buchscheiden et en d'autres localités.

La conduite des fours à puddler mécaniques exigera quelques détails; le four de Danks, sur lequel on a des renseignements étendus, peut servir d'exemple, car les manipulations des autres diffèrent peu. La fusion de la charge de fonte peut être opérée dans le four en repos, mais ce n'est pas un grand avantage, parce que le foyer est relativement profond et est peu touché par la flamme, qui attaque d'autant plus la voûte. Il vaut donc mieux porter la fonte dans l'appareil, soit qu'elle provienne du haut-fourneau, soit qu'elle résulte d'un four à coupole. Dans tous les cas, la qualité du métal dépend de celle de la fonte qui sort du haut-fourneau, et il est difficile d'établir l'appareil devant le haut-fourneau sans trop réduire la place. Mais, si l'on use de cette disposition, on peut assortir diverses espèces de fer, cas qui se présente en général lorsqu'on travaille une fonte impure. De la sorte, un four à coupole est préférable. Il faut ajouter au fer de notables quantités de scories de puddlage, de martelage ou de laminage ; on en ajoute à peu près 6 à 7 *Centner* pour 20 *Centner* de fonte, afin que l'oxydation du silicium et de l'α-carbone puisse être opérée principalement par l'oxygène de ces matières, ainsi que par l'oxygène des matériaux qui garnissent le four. Aussitôt que ce dernier a pris un mouvement lent de rotation, aussitôt commence une première période qui dure pour la fonte grise de huit à quinze minutes; pendant ce laps de temps le β-carbone est dissous, le silicium et le manganèse sont oxydés ainsi qu'une partie du phosphore et du soufre. Vient ensuite une seconde période caractérisée par une violente ébullition; c'est alors que l'α-carbone est brûlé et réduit le fer des scories ajoutées. Cette seconde période dure d'autant plus longtemps qu'il y a plus d'α-carbone. Les parcelles de fer d'un blanc éclatant tombent dans la scorie et se pelotonnent en monceaux qui finissent par se réunir en une seule loupe de la forme d'un pain allongé.

Dans le *rotateur* de Siemens, il y a sur le foyer plusieurs côtes périphériques qui divisent les monceaux en autant de petites loupes. Ces loupes pesant jusqu'à 10 *Centner* se précipitent les unes sur les autres, au moment de leur formation, et par leur poids détériorent les parois du four.

Pour échapper à cet inconvénient, il serait peut-être préférable d'arrêter la rotation du four aussitôt que les petites masses se sont formées, et, comme on le fait maintenant dans le four à puddler ordinaire, de les réunir par le travail manuel en loupes plus ou moins grosses qu'il est plus facile de manipuler et de manier avec les tenailles. Les analyses de J.-G. Snelus (1), chimiste-métallurgiste à Dowlais, analyses qui se trouvent dans son remarquable rapport adressé à l'*Iron and Steel Institute of Great Britain*, permettent de s'expliquer ce qui se passe dans le cours des réactions chimiques. Nous donnons ci-dessous comme exemple les analyses d'une fonte gris clair de Cleveland et d'une fonte grise de Coneygree. Pour le

(1) Snelus. *Berggeist*, 1872, n^{os} 30 et 31 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 216.

fer de Cleveland, *a* est la fonte primitive, *b* la même fonte après la fusion, *c* la même dix minutes plus tard, *d* vingt minutes après le commencement de la fusion, *e* la loupe, *f* le fer en barre soumis au laminoir.

	Fe	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.......	93.19	1.45	1.38	1.24	1.49	0.11	0.63
b.......	95.03	2.83	....	0.82	0.91	0.09	....
c.......	96.46	2.8	....	0.20	0.58	....	....
d.......	98.08	1.17	....	0.05	0.52	....	....
e.......	98.39	0.15	....	0.08	0.45	....	....
f.......	97.13	0.15	....	0.04	0.47	0.04	0.14

Quant aux spécimens des scories qui ont été pris simultanément, γ correspond à l'échantillon de fer *c*, ε correspond à l'échantillon *e* après la fin de l'opération. Dans γ le fer n'a pas été dosé, et l'acide titanique provient du fer titané de la paroi.

	FeO	Fe^2O^3	SiO^2	TiO^2	P^2O^5	S
γ...........	.....	....	21.54		2.35	0.38
ε...........	56.57	6.85	6.73	18.50	2.77	0.21

Pour ce qui concerne la fonte grise de Coneygree, nous adopterons les désignations suivantes : *a* est la fonte, *b* la même après le commencement de la fusion, *c* cinq minutes plus tard, *d* le fer en barres :

	Fe	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.......	93.29	0.16	2.74	2.53	0.63	0.13	0.92
b.......	95.68	2.55	....	0.92	0.36	0.11	0.43
c.......	96.55	0.27	....	0.07	0.18	0.29	0.05
d.......	95.75	....	....	0.38	0.25	0.05	0.16

D'après plusieurs essais, on a constaté que le fer retiré, sous forme de loupe, des fours de Danks, comportait, grâce à la réduction du sesquioxyde de fer, 10 à 12 pour 100 de plus que ce qu'aurait fourni la fonte, tandis que dans les fours à puddler ordinaires la même quantité est en moins, surtout si l'on fait usage de la fonte grise très-riche en silicium.

Pour améliorer la qualité du fer puddlé, notamment pour séparer le soufre et le phosphore d'une façon plus complète, on a ajouté diverses substances à la fonte en fusion. R. Richter (1), à Frantschach, a ajouté de la litharge; Gurlt, du plomb métallique (de $^1/_4$ à $^1/_2$ pour 100). Grâce à cette addition, le fer obtenu devint beaucoup moins cassant au rouge toutes lesf ois que les fontes n'étaient pas trop épaisses à la fusion. Enfin Crawshay (2) a employé dans le même dessein une addition de sulfate de fer et d'oxyde de plomb.

Pour enlever le phosphore qui rend le fer cassant à froid, on a préparé une addition de spath-fluor ou de cryolithe (3) ; à cet effet, Scheerer a recommandé un mélange de chlorure de calcium et de chlorure de sodium à parties égales ; à la fonderie de Hermann (*Hermannshütte*), près de Hœrde, deux livres de ce mélange ont suffi pour retirer le phosphore d'une quantité de fonte variable entre 4 et 5 *Centner* (4). A la fonderie de Thale dans le Harz, on a puddlé du fer fibreux non cassant à froid ; la fonte était phosphoreuse ; on y avait ajouté 1.20 pour 100 de spath-fluor ou fluorure de calcium. J. Henderson, dans la même intention, a proposé aussi du spath-fluor pour le puddlage, mais il voulait éliminer le phosphore, surtout au moment de l'affinage dans les moules de fer. Il a, paraît-il, obtenu d'excellents résultats à la fonderie de Rose-Clare dans l'Illinois et aux *Blochairn Iron Works* en Écosse (5). (Voir plus haut l'affinage de la fonte.)

(1) Richter. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXI, p. 155 ; *Polytechnisches Centralblatt*, 1861, p. 1302.

(2) *Revue universelle*, 1865, 2e livraison, p. 342.

(3) *Dinger's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 482.

(4) Scheerer. *Berggeist*, 1871, n° 33.

(5) *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1871, n° 15 ; *Berggeist*, 1872, n° 59.

Dans un spécimen qui avait été ainsi traité par l'oxyde de fer et le spath-fluor, voici ce qu'il y avait de phosphore, d'après les analyses de E. Riley : la fonte contenait 1.14, le fer affiné, trente minutes après la coulée, 0.23, quarante minutes après la coulée 0.15, cinquante minutes après, 0.12. Le fer obtenu par puddlage de cette fonte en contenait 0.07, et la scorie de puddlage 0.52 pour 100. Sans doute, beaucoup de ces additions sont avantageuses, surtout le plomb et les combinaisons fusibles de chaux ; cependant les combinaisons particulières dans lesquelles ces matières agissent doivent toujours être observées. Il faut surtout que la fonte à traiter soit fluide et que le mélange mécanique soit bien soigné.

Les analyses du fer et des scories à diverses périodes du puddlage, analyses qui avaient été entreprises il y a longtemps par Calvert et Johnson, Lair, etc., avaient pour but l'étude des réactions qui se produisent pendant le puddlage et l'édification d'une théorie sur ce sujet. Ces recherches ont été reprises par plusieurs savants, parmi lesquels nous citerons R. Andree (1), K. List (2), de Hagen ; ceux qui ont fait des analyses de scories sont Mène (3), A. Shilling (4), Drassdo (5), Ed. Urbin (6), enfin C.-W. Siemens (7). Les travaux de ces Messieurs ont complétement fortifié la théorie précédemment émise, et l'on peut admettre comme certain que l'oxydation de l'α-carbone, du silicium, du phosphore, du soufre, du manganèse et du fer ont opéré bien plus efficacement par l'oxygène combiné de la scorie et des matières ajoutées que par celui de l'air, qui n'agit particulièrement que pendant la période de la mise en fusion. Dans le premier laps de temps après la fusion, le fer redissout son β-carbone; par conséquent, tandis que le silicium se sépare à l'état d'acide silicique, l'α-carbone augmente sensiblement et le β-carbone disparaît. En même temps s'oxyde aussi une grande partie du manganèse ; quand cette première période est terminée pour la fonte grise, on voit se produire une ébullition ; c'est une seconde période qui commence ; l'α-carbone se sépare, il y a réduction partielle du fer ; les grains de fer qui se séparent alors se trouvent à l'état d'acier. Alors une troisième période, la décarbonisation se poursuit : il se forme du fer doux ; la plus grande partie du phosphore s'élimine et passe dans la scorie à l'état de phosphure de fer et de phosphate de protoxyde de fer. Ces remarques suffisent ici ; pour les autres détails, nous renvoyons aux travaux mentionnés.

Un coup d'œil jeté sur les analyses précédentes des produits obtenus par le procédé de Danks suffira pour montrer que la marche de l'opération est la même que dans le four à puddler ordinaire ; seule différence : l'action oxydante de l'air est encore plus évitée que dans ce dernier.

III. — Acier.

Il n'est aucune substance métallique qui ait plus que l'acier donné lieu à de merveilleux progrès, au point de vue qualitatif et quantitatif, et ces résultats sont dus presque exclusivement aux sciences chimiques. On fabrique aujourd'hui l'acier avec des matières que l'on considérait autrefois comme absolument impropres à cet usage ; il est vrai que l'on ne demande pas à toutes les espèces d'acier de rendre les mêmes services ; loin de là, on modifie l'acier selon l'office auquel il est destiné et l'on exige par exemple pour les rails d'autres propriétés que pour les rasoirs. Grâce à la production considérable et au bon marché de la préparation, il est devenu possible d'employer ce produit pour des objets auxquels on ne le destinait guère auparavant. La production en Allemagne, qui en 1860 n'était que 506,000 *Centner*, s'est élevée en 1871 jusqu'à 3 millions et demi de *Centner*, et sous ce rapport l'Allemagne est

---

(1) Andree. *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1860, p. 16.

(2) List. *Programm der Gewerbeschule zu Hagen*, 1860, p. 1 ; *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure*, t. IX, p. 380 ; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 322.

(3) Mène. *Revue universelle*, 1864, 4e livraison, p. 223.

(4) A. Shilling. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1863, p. 313.

(5) Drassdo. *Zeitschrift für Berg, Hütten-und-Salinenwesen*, 1863, t. XI, p. 170.

(6) Urbin. *Revue universelle*, 1867, p. 317.

(7) Siemens. *Pratic. Mechan. Journ.*, octobre 1868, p. 126 ; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1868, p. 442 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 36.

le pays le plus favorisé, car l'Angleterre lui est inférieure en ce sens d'un million de *Centner* et la France de plus de 2 millions.

PROPRIÉTÉS ET CONSTITUTION DE L'ACIER

E. Schott (1), à Ilsenburg, a fait de très-belles observations sur la structure microscopique de l'acier. Quand on examine avec un fort grossissement la surface de brisure du meilleur acier, on voit qu'elle est formée d'une masse de petites pointes brillantes qui ressemblent à des pointes d'aiguille très-fines, serrées les unes contre les autres et parallèles; ce sont des pointes de cristaux probablement octaèdres, et ces cristaux sont groupés de telle sorte que les intervalles entre les individus sont exactement remplis par d'autres cristaux. Aussi faut-il que leurs axes et les faces égales de chaque cristal soient parallèles. On constate ce fait d'après la couleur de la lumière réfléchie, quand on tourne çà et là la face de rupture : la nuance reste toujours égale sur toute la surface.

Pour de moins bons aciers les petits cristaux se montrent réunis en groupes dans lesquels ils sont parallèles entre eux, mais différemment dans chaque assemblage. La lumière n'est donc pas également réfléchie par toute la surface de rupture, mais on aperçoit çà et là des places claires et des places obscures. Plus l'acier est dur, c'est-à-dire plus il est riche en carbone, plus les pointes cristallines sont en relief; plus il est doux, plus il se rapproche du fer malléable, plus les cristaux s'aplatissent et se présentent sous forme de lamelles ou facettes brillantes. La grandeur des cristaux n'est pas proportionnelle à la qualité, car celle-ci dépend de la nature du refroidissement et de la main-d'œuvre ; en effet un grain très-fin peut être produit par un martelage prolongé au rouge faible, et lorsque le refroidissement est lent, les cristaux sont plus considérables. Leur parallélisme complet est cependant une preuve de grande homogénéité et de la bonté de l'acier. La densité dépend aussi de ce parallélisme, car elle est d'autant plus grande que le métal est plus homogène et que ses cristaux adhèrent plus complétement les uns aux autres. C'est donc l'acier de fusion qui est le plus dense.

Fairbairn, Sandberg, Spence, etc., ont fait des essais relatifs à l'influence du froid sur les propriétés de l'acier. Ils ont trouvé que le froid en diminue notablement l'élasticité, ainsi que la propriété de résister aux chocs subits, tandis qu'une pression prolongée, produisant un échauffement des parties comprimées ne donne lieu à aucun effet nuisible. H. Caron (2), enfin a fait des expériences sur la trempe de l'acier ; il certifie que la trempe est toujours accompagnée d'une augmentation de volume et d'une diminution de densité. Un cube d'acier doux de $20^{cc}.000$ occupa au rouge un volume de $21^{cc}.557$, et après la trempe $20^{cc}.351$. Un barreau d'acier, après avoir été trente fois porté au rouge et trente fois trempé, diminua d'un dixième de sa longueur, et sa densité fut réduite de 7.818 à 7.743. Il croit pouvoir expliquer ce fait en disant que le carbone dans l'acier doux se trouve à l'état de graphite ou β-carbone, et que dans l'acier trempé il se trouve à l'état de α-carbone ou carbone combiné chimiquement, qu'il y a donc des décompositions et des recompositions de carbures produites sous l'influence de la trempe et de la *détente* (*ablassen*). Or, comme la détente de l'acier a lieu à une température relativement très-basse, il ne saurait être question de la décomposition d'un carbure à cette température.

L'hypothèse émise par Gurlt (3) est bien plus vraisemblable : le durcissement de l'acier, selon lui, et un phénomène d'élasticité ; les molécules écartées l'une de l'autre par la chaleur, étant soumises à un refroidissement subit, n'ont pas le temps de prendre le rapprochement qui correspond à cette température; elles se trouvent donc dans un état de tension mécanique semblable à celui de la tôle ou du fil de fer qui ont été durcis par le laminage ou par l'étirage à froid. Ce qui plaide en faveur de cette opinion, c'est l'augmentation de volume de l'acier trempé et sa diminution par la détente, c'est-à-dire par un nouvel échauffement et par

---

(1) Schott. *Engineering*, novembre 1867, p. 417.

(2) Caron. *Comptes-rendus*, t. LVI, p. 43 et 211 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 100.

(3) Gurlt. *Gestaltungszustœnde des Eisens*, *Verhandlungen des naturhistorischen Vereins für Rheinland und Westfalen*, 1860, t. XVII, *Sitzungsberichte*, p. 22.

un refroidissement lent pendant lequel les molécules jusqu'alors maintenues éloignées peuvent se contracter d'une façon régulière.

Pour donner à de l'acier brûlé ou trop doux la propriété de prendre la trempe, on emploie divers agents qui produisent une trempe superficielle; de ce nombre est le mélange de Kulicke (1) qui se compose de douze parties d'acide tartrique, soixante parties d'huile de baleine, quatre de poudre de charbon, seize de noir animal, vingt de graisse de veau, dix de ferrocyanure de potassium et six de corne de cerf brûlée. L'ingrédient de A. Müller est composé de cinq parties d'écorce de quinquina, cinq de sabot de cerf, deux et demie de sel de cuisine, une et demie de cyanure de potassium, une et demie de salpêtre et dix de savon vert. L'objet à traiter est porté au rouge cerise et enduit de la substance en question, puis rapidement trempé dans l'eau froide. Le phénomène chimique qui s'accomplit en pareil cas consiste en une absorption superficielle de carbone (2).

Les propriétés de l'acier sont aussi modifiées par la présence des corps étrangers; c'est ainsi que, d'après V. Eggertz, 0.5 pour 100 de cuivre le rendent absolument hors d'usage et cassant au rouge. Grüner (3) a trouvé qu'une petite proportion de phosphore de 0.002 à 0.003 pour 100 ne produit aucun effet nuisible, car il en a trouvé dans d'excellent acier de Heaton une quantité comprise entre 0.0023 et 0.0030. Caron (4), enfin, a étudié l'action du silicium; il a porté au rouge une combinaison de silicium et de fer dans de l'oxyde de carbone. L'oxygène, comme le montre la théorie du puddlage, ayant plus d'affinité pour le silicium que pour le carbone, de l'acide silicique s'est séparé de l'acier formé par absorption de α-carbone.

Nous possédons une série d'analyses nouvelles sur la composition chimique de l'acier et surtout de l'acier Bessemer; ces analyses méritent d'être rapportées, car elles nous instruisent sur le plus mystérieux des métaux.

D'après A. Streng (5) :

a., est la composition d'un acier affiné au foyer, soudable, de Schmalkalden ;
b., d'un acier puddlé de *Kœnigshütte*, dans le Harz, d'après le même ;
c., d'un acier fondu à canons de Obuchow, d'après Chodnew (6) ;
d., d'un acier de fusion Martin, de Leoben, d'après v. Eschka (7).

	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.........	1.730	0.010	0.203	.....	0.003	.....
b.........	1.380	Trace	0.006	Trace	.....	0.012
c.........	1.02	0.15	0.04	.....	.....	.....
d.........	0.512	.....	0.131	0.055	0.010	Trace.

Ci-dessous des analyses d'acier Bessemer :

a., acier de Styrie, d'après A.-K. Kerpely (8) ;
b., même acier, d'après le même ;
c., acier de Neuberg, d'après v. Eschka ;
d., acier dur à outil et *e.* acier doux, de même provenance, d'après le même chimiste ;
f., *g.* et *h.*, aciers de Reschitza, d'après v. Lill et v. Eschka ;
i. et *k.*, aciers de Sandviken, en Suède (9).

(1) Kulicke. *Berggeist*, 1873, n° 62.
(2) *Berggeist*, 1870, n° 12.
(3) Gruner. *Comptes-rendus*, t. LXX, p. 571 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 76.
(4) Caron. *Comptes-rendus*, LII, p. 1190.
(5) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1861, p. 348.
(6) Thodnew. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1861, p. 381.
(7) V. Eschka. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1869, p. 425 et suivantes.
(8) Kerpely. *Berg-und-Hüttenmœnnischen Zeitung*, 1865, p. 421.
(9) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1869, p. 425 et suivantes.

	αC	βC	Si	P	S	Mn	Cu
	—	—	—	—	—	—	—
a......	0.377	0.652	0.049	.....	0.006	0.075	0.103
b......	0.004	0.645	0.052	.....	0.008	0.072	0.067
c......	0.175	.....	0.057	0.070	Trace	0.180	0.114
d......	0.474	.....	0.977	0.052	0.015	0.941	0.120
e......	0.126	.....	0.135	0.060	0.014	0.158	0.112
f......	0.207	.....	0.179	0.056	0.011	0.429	0.075
g......	0.202	....	0.171	0.057	0.009	0.374	0.068
h......	0.267	.....	Trace	0.133	0.023	0.074	0.067
i......	0.185	.....	Trace	0.113	0.009	0.056	0.065
k......	0.550	.....	0.017	0.016	0.015	0.031	Trace

Voici encore une intéressante série d'analyses d'aciers Bessemer, dues à M. Buchner (1). Ce sont des spécimens d'acier laminé de Heft, en Carinthie, rangés d'après le degré de trempe, qui augmente en même temps que la teneur en α-carbone, pendant que la densité diminue :

Degré de dureté.	II	III	IV	V	VI	VII
—	—	—	—	—	—	—
Densité...........	7.7913	7.8279	7.8576	7.8562	7.8558	7.8718
Carbone...........	1.35	1.15	0.85	0.72	0.53	0.11
Silicium	0.02	Trace	0.02	0.03	Trace	Trace
Manganèse........	0.06	.....	....	....	.....	.....

Des précédentes analyses d'aciers Bessemer, il résulte que nombre d'entre eux ne sont plus de l'acier, mais du fer dur, témoin le degré VII de dureté de l'acier de Heft, et des aciers *b*, *c*, *e*, *i* de Neuberg et de Sandviken.

Les analyses des aciers Bessemer de Fagersta en Suède, analyses produites à l'exposition de Vienne, ont autorisé des conclusions analogues :

a., acier pour tôles douces, rails de chemins de fer, etc.;
b., acier de canons de fusil et d'axes de machines;
c., acier d'instruments tranchants et de lames de scie;
d., acier de burins, de forets, etc.

	αC	Si	P	S	Mn
	—	—	—	—	—
a...........	0.085	0.008	0.025	Trace	Trace
b............	0.25	0.036	0.022	Trace	0.234
c............	0.70	0.032	0.023	Trace	0.256
d............	1.05	0.067	0.028	Trace	0.355

De l'inspection de ces chiffres il résulte que la teneur en αC, Si, P et Mn augmente jusqu'au degré de dureté le plus élevé que l'on puisse atteindre, mais que c'est le carbone qui, dans tous les cas, décide en premier et même en dernier ressort des propriétés de l'acier. C'est aussi du carbone que dépend la tenacité de l'acier, ainsi que F.-E. Vickers (2) l'a prouvé. Cette tenacité augmente jusqu'à 1.25 de α-C; c'est alors qu'a lieu le maximum de résistance à l'arrachement; elle se mesure par 108k.60 pour chaque millimètre carré de section.

On a déjà mentionné plus haut que, pour Caron, le carbone de l'acier revêt deux modifications différentes, à l'instar du carbone de la fonte. Calvert (3) partage aussi cette opinion, parce que, comme Karsten l'a prouvé, l'acier trempé, quand on le dissout dans les acides faibles, abandonne un charbon fuligineux, tandis que l'acier doux laisse une masse grise graphitoïde, de la forme de la pièce d'acier. Cependant Rinman (4) a montré que ce dernier

(1) Buchner. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 85; *Dingler's Polytechniches Journal*, t. CLXXVII, p. 376.

(2) Vickers. *Revue universelle*, 1865, t. IX, p. 540; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1866, p. 44.

(3) Calvert. *Comptes-rendus*, t. LIII, p. 1259; *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1863, p. 190.

(4) Rinman. *Journal für praktische Chemie*, 1867, t. C, p. 33.

phénomène ne se produit pas lorsque la dissolution est secondée par la chaleur. Ce fait prouve que la masse séparée n'est pas du graphite, car on sait que le graphite n'est pas oxydé par les acides, même à l'ébullition; elle se composerait bien plutôt, d'après Karsten, d'une combinaison de carbone avec le fer; soumise à la combustion elle a laissé de 80 à 95 pour 100 de sesquioxyde de fer, mais elle n'a jamais montré de composition constante; Karsten la tenait pour un polycarbure; la présence du β-carbone dans l'acier et le rôle qu'il y joue selon Caron doivent donc pour le moins être regardés comme très-douteux.

F. Margueritte (1) a fait des expériences sur l'absorption du carbone par le fer doux avec formation d'acier; il a trouvé que de l'oxyde pur de carbone, préparé avec de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, était décomposé au rouge par le fer, et que de l'α-carbone entrait en combinaison; le type de l'acier serait donc celui d'un carbure de fer. L'analyse des gaz dans la caisse de cémentation a conduit L. Cailletet (2) au même résultat. Trois cents kilogrammes de fer doux préparés au charbon de bois, en barres d'un centimètre d'épaisseur, furent placés dans la caisse de cémentation avec un tiers de charbon de chêne et deux tiers de charbon léger; la caisse fut bien lutée et bien réunie par un tube à un récipient plein d'eau et à un aspirateur. Les gaz aspirés présentaient la composition suivante :

a., au bout de huit heures;
b., après trente-deux heures;
c., au bout de soixante heures.

	CO^2	CO	H	N
a............	20.06	15.55	26.60	37.79
b............	00.00	15.30	39.80	44.90
c............	00.00	16.32	37.76	45.92

Après la fin de l'essai, le fer était fortement cémenté, même celui qu'on avait couvert d'argile réfractaire et qui par conséquent n'avait pas été en conctact avec le charbon. L'eau du récipient n'avait aucune trace de cyanure. On doit donc admettre que la cémentation est surtout produite par l'oxyde de carbone, en petite partie aussi par le carbone solide; l'augmentation de poids en moyenne était de 0.48 pour 100. Boussingault (3) également a étudié l'absorption de carbone qui se produit pendant la cémentation du fer en barres suédois. Ces recherches ont été faites à Unieux, dans le département de la Loire. Le fer suédois contenait 0.3 de αC. Trois spécimens de fer soumis à ce traitement contenaient ensuite l'un 0.8, l'autre 1.3 et le troisième 2.0 pour 100 de carbone chimiquement combiné.

Déjà depuis longtemps Christopher Binks (4) avait affirmé que la présence de combinaisons azotées du carbone était absolument nécessaire pour la formation de l'acier avec le fer doux. Des chercheurs français soutinrent aussi cette opinion et s'efforcèrent non-seulement de montrer l'influence de l'azote, dans la formation de l'acier, mais aussi de trouver l'azote dans l'acier lui-même.

H. Caron (5) a soutenu, en effet, que la cémentation, c'est-à-dire la carburation du fer doux, est toujours produite par l'intermédiaire de combinaisons de cyanogène, et il l'a produite en grand à Montataire, en se servant, comme de poudre de cémentation, d'un mélange de poudre de charbon avec de la withérite, carbonate de baryte; il a remplacé aussi la poudre de charbon par le charbon de terre. Frémy (6) a même affirmé que l'azote passe dans l'acier, même quand on ne peut pas l'y déceler, que c'est la proportion d'azote contenue dans la fonte qui décide si l'on peut en faire ou non de l'acier, et que par conséquent l'acier n'est jamais qu'un fer azotocarburé. J. Bouis (7) assure aussi qu'il a trouvé l'azote dans l'acier en

(1) Margueritte *Comptes-rendus*, t. LIX, p. 185 et 376.
(2) Cailletet. *Comptes-rendus*, t. LX, p. 564; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 5.
(3) Boussingault. *Annales de chimie et de physique*, t. XIX, p. 78; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 78.
(4) Binks. *Repertory of patent inventions*, 1857, p. 113; *Polytechnisches Centralblatt*, 1857, p. 1389.
(5) Caron. *Comptes-rendus*, t. LII, p. 321, 626 et suivantes.
(6) Frémy. *Comptes-rendus*, t. LI, p. 567; *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 84 et suivantes.
(7) Bouis. *Comptes-rendus*, t. LII, p. 1195.

le calcinant dans un courant d'hydrogène; il se serait ainsi formé de l'ammoniaque. Bouis a constaté de la sorte, dans diverses espèces d'acier, de 0.0014 à 0.00059 pour 100 d'azote, dans de la fonte blanche 0.0015 pour 100 d'azote; de même Rinman (1) a trouvé dans de l'acier de cémentation 0.016 pour 100 d'azote, et dans de l'acier Bessemer de 0.005 à 0.0016 pour 100 d'azote. Cependant F. Margueritte (2) a prouvé que l'azote n'est nullement nécessaire pour la formation de l'acier, que l'acier peut s'obtenir sous l'influence unique de l'oxyde de carbone, et Rammelsberg (3) a montré qu'il ne peut se produire d'azoture de fer par calcination de fer dans de l'azote, que l'azoture de fer ne peut se produire que par calcination de protochlorure de fer dans de l'ammoniaque, et que l'azote trouvé dans le résidu de la dissolution du fer provient de l'air. (Voir plus haut l'Azote, aux *Méthodes de dosage*). Enfin, C. Stahlschmidt (4) a montré aussi que l'existence de l'azoture de fer n'est nullement prouvée; d'autre part Graham, Stuart et W. Baker (5) n'ont pu trouver d'azote dans l'acier, malgré les recherches les plus minutieuses.

De ce qui précède, il résulte que la théorie de l'azote produite avec tant d'éclat peut être considérée comme ayant subi une éclipse totale et définitive. A la vérité, les combinaisons de cyanogène et d'autres combinaisons azotées peuvent être regardées comme favorables à la carburation du fer, mais elles ne sont nullement nécessaires, car la carburation peut être produite par la présence du carbone et de l'oxyde de carbone. En outre, on peut admettre comme certain que l'acier est composé de carbures de fer. Quels sont ces carbures? L'avenir nous l'apprendra.

Peut-être le découvrira-t-on en préparant par un procédé synthétique de grands cristaux d'acier, ce qui est possible.

PRÉPARATION DE L'ACIER

On prépare actuellement l'acier par un grand nombre de procédés différents, tandis que les méthodes connues il y a vingt-cinq ans étaient les seules que voici : décarburation de la fonte au foyer d'affinage ou dans le four à puddler; carburation du fer doux dans le four de cémentation; raffinage de l'acier poule par corroyage ou par fusion. Procédons par ordre chronologique :

Acier d'affinage. — C. Lan (6) a publié un excellent travail sur la production de l'acier au foyer d'affinage dans le département de l'Isère par la méthode du Dauphiné. Ces analyses le mènent à conclure que les éléments de la fonte sont éliminés tour à tour, savoir : le silicium, le manganèse, le soufre d'abord, en dernier lieu l'α-carbone, dont la quantité augmente dans la fonte grise par dissolution du β-carbone, mais que le cuivre n'est pas éliminé; de plus, que la décarburation ne se produit pas sous l'influence du vent de la tuyère, mais sous celle des scories riches en sesquioxyde de fer et des matières ajoutées; enfin, qu'il faut une chaleur considérable et une scorie riche en manganèse pour pouvoir surveiller facilement la formation de l'acier, parce que cette scorie n'agit pas d'une manière aussi oxydante, mais absorbe aisément les impuretés de la fonte telles que le silicium, le phosphore et le soufre.

ACIER DE PUDDLAGE

Dans le même travail, Lan communique ses recherches sur l'acier obtenu par le puddlage dans le four à flamme et O. Schrader (7) publie une série d'analyses précieuses concernant des

(1) Rinman. *Journal fur praktische Chemie*, t. C, p. 33 et suivantes.

(2) Margueritte. *Comptes-rendus*, t. LIX, p. 185 et 376.

(3) Rammelsberg. *Berl. Akad. Ber.*, 1862, p. 692 et suivantes.

(4) *Poggendorffs Annalen*, t. CXXV, p. 37.

(5) Baker. *Journal of the Chemical Society*, 1864, p. 390.

(6) C. Lan. *Annales des Mines*, t. XV, p. 85; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1860, p. 181; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVI, p. 293.

(7) Schrader. *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure*, 1865, p. 24, 59 et 64.

échantillons de métal et de scories correspondantes, le tout pris pendant le cours des opérations. Voici ces analyses :

a., fonte et scories correspondantes après la mise en fusion ;
b., après le premier brassage ;
c., après le deuxième ;
d., après le quatrième ;
e., commencement de la formation de l'acier ;
f., commencement de la préparation des loupes ;
g., loupes d'acier terminées.

	MÉTAL				SCORIE				
	αC	βC	Si	Mn	SiO^2	FeO	MnO	Al^2O^3	CaO
a.	2.246	2.154	1.260	6.721	14.436	60.643	18.763	5.638	0.520
b.	2.823	1.577	0.050	1.434	15.995	54.731	24.044	4.755	0.473
c.	3.165	1.235	0.030	1.227	15.419	57.226	21.506	5.348	0.411
d.	3.454	0.946	Trace	0.909	14.747	58.832	20.130	5.790	0.501
e.	2.173	0.577	Trace	0.595	15.336	57.359	21.417	5.475	0.413
f.	1.451	0.499	Trace	0.570	14.922	58.141	20.792	5.653	0.492
g.	1.000	0.300	Trace	0.570	14.586	60.017	19.062	5.816	0.519

Ces analyses prouvent que le manganèse et le silicium diminuent rapidement; elles témoignent aussi que βC disparaît progressivement et que, pendant ce temps, αC augmente ; elles montrent qne αC est éliminé au commencement de la formation d'acier et que son oxydation continue dans la loupe, ce que l'on peut reconnaître à l'aspect des flammes qui s'échappent de chaque loupe d'acier. La scorie est riche en manganèse; ce qu'il y a lieu de regretter, c'est que sa teneur en soufre et en acide phosphorique n'ait pas été déterminée; on aurait ainsi reconnu les périodes de transition. Quant aux ampoules que l'on remarque dans les tôles d'acier puddlé, C. Peters (1) a remarqué qu'elles se produisent par l'action des scories de battitures mécaniquement englobées sur les places riches en carbone et qu'elles ne deviennent sensibles que pendant le refroidissement.

ACIER DE CÉMENTATION

On a déjà communiqué plusieurs détails sur cette sorte d'acier, à propos de la constitution de ce produit. David Forbes a trouvé qu'un acier de cémentation de Sheffield préparé avec du fer suédois présentait la composition suivante :

αC	0.627
βC	0.102
Si	0.030
P	0.000
S	0.005
Mn	0.120

A l'encontre de la théorie du cyanogène de H. Caron qui vient d'être indiquée, L. Gruner (2) est arrivé à ce résultat que la cémentation du fer doux est produite par le carbone, par l'oxyde de carbone et par l'hydrogène carburé, sans que la présence de cyanures soit nécessaire, mais que ces cyanures agissent d'une manière favorable.

ACIER HERZEHL

L'acier Herzehl est obtenu exactement de la même manière que la fonte malléable par la méthode de Iton. Voir plus haut : des barres d'une fonte très-pure, préparées au charbon de bois, sont décarburées avec de l'oxyde de zinc dans un moufle fermé jusqu'à ce qu'elles pos-

(1) Peters. *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure*, t. XI, p. 370.
(2) Gruner. *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitschrift*, 1870, p. 333 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 70.

sèdent autant de carbone que d'acier, puis elles sont refondues. Ce procédé n'est susceptible que d'une application très-limitée, car il est excessivement rare que la fonte soit assez exempte de soufre, de phosphore et de silicium pour donner directement un acier utilisable (1).

ACIER DE CREUSET

A l'origine, pour préparer cet acier, on employait du meilleur acier de cémentation qui était cassé en morceaux qu'on assortissait selon l'aspect du grain et que l'on fondait sous une couche de verre et de borax; il était mis en vente sous le nom d'acier fondu, *Gusstahl, Huntsmanstahl, Caststeel.* En Allemagne, on fondait aussi de l'acier d'affinage et de l'acier de puddlage. Les fabriques d'acier fondu de Krupp, à Essen, et celles de Bochum ont obtenu leur grand succès, grâce à l'emploi de ces matières bien moins coûteuses que l'acier de cémentation. Le degré de dureté et la teneur en carbone ont été régularisés par dosage avec de la fonte spéculaire pure au charbon de bois de Siegen. Depuis peu on emploie aussi de l'acier Bessemer et de l'acier Martin comme matières premières. La méthode de fabrication de l'acier fondu par fusion de fer doux pur avec de la fonte spéculaire, méthode déjà indiquée par Karsten, a été introduite d'abord par Krupp et a pris ensuite une large extension. Il y a un grand nombre de recettes propres à la fabrication de l'acier fondu au creuset. Voici celles que C. Cowper (2) recommande :

	Parties.
Fonte	1700
Fer pur	200
Sesquioxyde de fer	100
Ferri-cyanure de potassium	8

Autre recette :

Ancien acier	2500
Fer doux	500
Ferri-cyanure de potassium	14

Autre recette :

Ancien acier	3350
Fer doux	350
Sesquioxyde de fer	100
Ferro-cyanure de potassium	7

Enfin :

Fer doux	41000
Sesquioxyde de fer	75
Et ferro-cyanure de potassium	28

Enfin, J. et D. Bower (3) ont proposé de fondre ensemble 40 kilogrammes de fer doux avec 625 grammes de perchlorure de fer, 360 ou 500 grammes de charbon, de sel de cuisine et de bioxyde de manganèse, pour obtenir de l'acier fondu ! Mentionnons encore l'idée merveilleuse de Obuchow (4), lequel d'ailleurs a rendu de grands services à la fabrication de l'acier. D'après lui, l'arsenic serait un élément essentiel du bon acier et par conséquent devrait être ajouté au mélange. A cette série de recettes, on pourrait en ajouter une foule d'autres indiquant des additions de métaux qui augmenteraient notablement la qualité de l'acier fondu. C'est ainsi que l'excellent acier indien, connu sous le nom d'acier Wootz, contiendrait de l'aluminium; cependant Rammelsberg (5) n'en a trouvé aucune trace; cet acier présentait la composition suivante :

(1) *Wochenschrift des Echlesischen Vereins für Berg-und-Hüttenwesen*, 1860, n° 26; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVII, p. 235.

(2) Cowper. *London Journal of Arts*, etc., mai 1861, p. 281.

(3) Bower. *Polytechnisches Centralblatt*, 1861, p. 1020.

(4) Obuchow. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVI, p. 18.

(5) Rammelsberg. *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1870, p. 460.

αC	0.867
Si	0.136
P	0.009
S	0.002
Densité	7.822

Dans l'acier à l'or et au platine de Longmaid, il n'a pas non plus été possible à H. Schwarz (1) de découvrir une trace de ces métaux. R. Mushet (2), à Coleford, a préparé de l'acier titané en réduisant par le charbon, dans des vaisseaux fermés du sable de fer titané, de Taranaki, en Nouvelle-Zélande, ou de l'ilménite d'Egersund en Norwége et en ajoutant à de l'acier de fusion ordinaire des portions déterminées du métal titanifère ainsi obtenu. Cet acier titané, qui du reste contient 0.5 pour 100 de titane, acquiert, dit-on, sa dureté par le martelage à froid ; il posséderait une texture serrée et exigerait à la forge un traitement minutieux.

Citons enfin l'acier au tungstène, nommé acier spécial de Mushet (3). L'acier au tungstène a été préparé pour la première fois en 1855 par le docteur Kœller à la fonderie de Dietrich, à Mutterhausen, en Autriche; c'est plus tard que R. Mushet, aux *Titanic Forest Steel Works*, de Coleford, et les Français se sont emparés de cette matière. Ces derniers prétendaient avoir trouvé qu'une addition de 0.12 ou de 1 pour 100 de tungstène augmentait la tenacité du métal. On aurait obtenu ainsi un acier d'une cassure particulière, à grains serrés, doué d'un éclat analogue à celui du moiré; cependant à Imphry on n'a pas réussi à introduire plus de quelques millièmes de tungstène dans l'acier d'une charge de Bessemer. Il en fut de même à Terrenoire où Leguen ne put allier à l'acier que 0.558 pour 100 de tungstène. L'acier ainsi obtenu était très-doux, tenace et se laissait bien tremper; la quantité insignifiante de tungstène qu'il contenait ne lui avait pas nui ; par contre, Mushet est parvenu à introduire beaucoup plus de ce métal dans son acier fondu ; cet acier contenait :

a., d'après Heeren ;
b. et *c.*, d'après Gintl et Janowsky ;
d., d'après L. Gruner (4).

	Wo	αC	Si	Mn
a.	8.3	.....	.....	1.73
b.	8.813	0.424	0.760	2.575
c.	8.741	0.386	0.759	2.480
d.	7.98	1.40	0.24	.....

Cet acier spécial de Mushet, quand il n'est pas trempé, est si dur qu'aucune lime ne peut l'entamer; au rouge, il se laisse bien forger, et il *ne devient doux que quand il a été trempé selon le procédé ordinaire!* Heeren émet cette opinion.

L'art de couler l'acier a fait aussi des progrès bien inattendus. A l'Exposition de Londres de 1851, on s'émerveilla devant un canon d'une force de six livres, fondu par la maison Krupp, et en 1873 la même maison exposa à Vienne un bloc d'acier de 52,500 kilogrammes ou 1,050 *Centner* destiné à un canon. Pour fondre cette masse, il avait fallu vider rapidement dans le même moule, les uns après les autres, 1,800 creusets chacun de 30 kilogrammes !

La célèbre fabrique d'acier de Bochum était dignement représentée par le mécanisme d'une pompe, lequel pesait 5,500 kilogrammes, par une hélice de bateau de 9,000 kilogrammes, par un cylindre à vapeur de 7,000 kilogrammes, ainsi que par des échantillons inimitables d'objets fabriqués, cloches, roues de chemins de fer, etc.

(1) Schwarz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXII, p. 76.

(2) Mushet. *Repert. of patent inventions*, 1860, p. 116, 128 et 131 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLV, p. 317 ; *Mechan. Magaz.*, avril 1870, p. 241.

(3) Caron. *Annales de chimie et de physique*, t. LXVIII, p. 43 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXII, p. 43 ; Leguen, *Comptes-rendus*, t. LXIII, p. 916, t. LXIV, p. 649, t. LXVIII, p. 592 ; voir aussi Heeren, *Mittheilungen des Hannover'schen Gewerbe-Vereins*, 1872, p. 125, et Kieck, *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 346.

(4) Gruner. *Berg-und-Huttenmænnische Zeitung*, 1873, p. 142.

La fabrique d'acier de Obouchow avait exposé un magnifique canon d'acier fondu de 40,911 kilogrammes. En Angleterre, ce sont actuellement les *River Don Steel Works* de Nickers, *Pils et Comp.*, de Sheffield, qui occupent le premier rang dans la métallurgie de l'acier fondu; ils fournissent des masses de ce produit pesant jusqu'à 500 *Centner*. La possibilité de produire des fusions si colossales avec des creusets de 60 ou au plus 100 livres est obtenue par la disposition spéciale des fonderies et par la discipline presque militaire des travailleurs qui vident leurs creusets dans un ordre si régulier qu'il y en a un vidé à chaque demi-seconde sans la moindre interruption dans la coulée.

Mentionnons encore ici l'acier Uchatius, qui est une espèce particulière d'acier de creuset et qui a fourni le point de départ d'une nouvelle méthode de fabrication d'acier. Il était représenté par les produits de *C. R. Ulff, à Wikmanshytta*, en Suède, seule fonderie où cet acier soit encore préparé en grand à l'aide de bonnes fontes granulées avec un peu de poudre de charbon et avec une addition de riches minerais de fer à 70 pour 100, minerais de Bispberg dans des creusets de graphite; ce minerai est dur et tenace. Cependant la grande pureté des matières premières à employer pour l'obtenir est la première condition à remplir; condition difficile. Le capitaine Franz Uchatius, aujourd'hui général, inventeur du bronze dit bronze d'acier, qui n'est pas un acier mais du bronze rapidement refroidi, a fait breveter son procédé en 1856; les premiers essais faits aux chemins de fer du Nord de France, à Sheffield et à Newburn, ont donné des résultats satisfaisants, mais qui ne se sont pas maintenus, il est probable parce qu'on ne pouvait pas toujours se procurer les matières convenables. De plus, les riches minerais de fer et de manganèse qui servaient à la décarburation attaquaient fort les creusets, et la scorie ainsi formée produisait bien d'autres inconvénients qui disparurent dès qu'on eut appris à remplacer les creusets par un four à réverbère.

ACIER FONDU AU FOUR A RÉVERBÈRE

On avait souvent essayé, mais toujours sans succès, de fondre de grandes masses d'acier au four à réverbère sous une couverture de scories. Ce fut C. Lan (1) qui le premier en 1858, fut à même d'obtenir un résultat satisfaisant sur la sole de grès d'un four à réverbère qui était aussi chauffé en dessous; c'est à cette date qu'il faut rapporter la fabrication de l'acier fondu au four à réverbère, mais elle n'a obtenu son emploi assuré que depuis l'usage du four régénérateur de Siemens. Cette opération a été faite pour la première fois en grand par F. et P. Martin, à Sireuil en France, 1864. On se servait d'abord du procédé Uchatius au four à réverbère; cependant ce procédé fut modifié dans la suite en ce sens: à la fonte en fusion on ajoutait par portion, au lieu de riches minerais de fer, des restes de fer et d'acier portés au rouge et partiellement oxydés.

La méthode de Heath, brevetée il y a quarante ans, consistait à fondre ensemble de la fonte et du fer doux; le procédé Martin, tout récent, est une combinaison des méthodes d'Uchatius et de Heath, et, au lieu d'opérer dans des creusets, on se sert d'un four de fusion régénérateur de Siemens (2).

La première grande fabrique d'acier Martin a été établie à Firminy, département de la Loire; elle se composait de deux fours de fusion Siemens et deux fours à réverbère ordinaires servant à porter au rouge blanc les restes de fonte ou d'acier (3). La fonte est préparée à l'aide d'oxyde magnétique, riche en manganèse, de Mokta-el-Hadid, très-pur, et peut-être employée qu'elle soit blanche ou truitée; comme le procédé exige du temps, il est facile à régulariser (4). 900 kilogrammes de fonte sont soumis à un chauffage préliminaire au rouge blanc, sous une couverture qui peut se composer de scories de haut-fourneau et de sable de quartz; on fond rapidement cette fonte, puis on ajoute de demi-heure en demi-heure une

(1) Lan. *Bulletin de la Société d'industrie minérale*, t. IV, p. 572; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLIV, p. 105.

(2) *Berg-und-Huttenmænnische Zeitung*, 1867, p. 364.

(3) *Pract. Mechan. Journ.*, 1867, p. 235; *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 76.

(4) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1869, p. 112.

portion de 900 kilogrammes de restes de fer chauffés au blanc, jusqu'à ce que le métal ait pris une consistance pâteuse et soit presque devenu du fer doux; on ajoute alors, s'il y a lieu, du minerai de fer riche. C'est alors qu'on introduit, à plusieurs reprises, une quantité de fonte qui peut s'élever à 800 kilogrammes et que l'on fond toute la masse en un acier fluide que l'on coule dans les moules (1). Chaque charge dure environ dix heures, mais l'on en fait chaque jour deux, le reste du temps étant employé aux réparations des fours. Chacune d'elles fournit à peu près 3,500 kilogrammes ou 70 *Centner* d'acier. A Munkfors et Lesjœfors en Suède, on emploie comme combustible du bois desséché, et l'on condense la vapeur d'eau contenue dans les gaz; on se sert à cet effet d'un condensateur à injection de Lundin Les fours sont destinés à 20 ou 30 *Centner*, et l'on peut y préparer du fer doux fondu qui se laisse étirer immédiatement en fer à clous ou en fil.

C.-W. Siemens (2) a employé presque identiquement la même méthode à Birmingham, à Bolton et à Newport, près de Middlesborough en Angleterre; le four de fusion est construit entièrement d'après le principe du four régénérateur; la voûte est construite en briques de quartz de Dinas, et le foyer en *ganister* de sable alumineux, de Sheffield. Les matières premières sont la fonte suédoise préparée au charbon de bois, les barres de loupe, les restes d'acier, l'hématite rouge et la fonte spéculaire. Cette dernière est ajoutée pour produire la récarburation, quand toute la masse est parvenue à l'état pâteux. Au lieu de préparer du fer doux pâteux, se rapprochant de l'acier, par le susdit procédé, et de le fondre ensuite avec de la fonte pour former de l'acier, Siemens a trouvé préférable de produire le fer doux directement avec de la fonte pure provenant d'hématite, par la méthode d'Uchatius en ajoutant de riches minerais de fer, notamment du minerai de Mokta en Algérie et de Somorostro en Espagne, et de fondre avec de la fonte spéculaire le fer doux spongieux; c'est ainsi que prit naissance le procédé qui maintenant a cours à Landore, près de Swansea. Ce nouveau procédé de Siemens qui se rattache à celui d'Uchatius était mis au grand jour à l'exposition de Vienne; des dessins, des échantillons de loupes et d'acier fondu, un mémoire sur l'histoire et l'exécution de la méthode étaient soumis aux regards. Quant à la portée pratique de ce procédé, on peut dire immédiatement ici qu'il exige les meilleures matières premières exemptes de soufre et de phosphore, qu'il demande des minerais de fer manganifères et riches, et que, pour préparer la fonte spéculaire à l'aide de ces matières, un combustible absolument pur est indispensable, conditions auxquelles ne satisfont point les matières premières de la Grande-Bretagne et que remplissent rarement celles des autres pays. Aussi ce procédé, quelque élégant qu'il soit, n'est pas appelé à une vaste application. Aux fonderies d'acier de Siemens, à Landore, on fond 6 tonnes ou 120 *Centner* de fonte préparée avec l'hématite de Cumberland, fonte n° 3 ou n° 4, dans le four régénérateur, puis on ajoute 30 *Centner* de riche minerai de fer, comme le minerai de Mokta qui répond à l'analyse suivante :

Fe^2O^3	79.74
FeO	6.43
MnO	2.92
CaO	0.52
MgO	0.25
SiO^2	4.75
Perte par calcination	5.11

Une ébullition violente se produit; il se forme par suite de l'oxydation du carbone une masse de fer spongieuse et pâteuse qui ne contient que 1 pour 100 de αC. On ajoute alors de 9 à 10 pour 100 de fonte spéculaire, et l'on fond la charge en acier que l'on coule dans une poche mobile et que l'on verse dans les moules. Les analyses de Hackney et de Willis donnent quelques éclaircissements sur la marche de l'écarburation. La fonte après fusion et les spécimens obtenus ultérieurement présentaient la composition suivante au bout du nombre d'heures indiqué :

(1) *Engineering*, décembre 1867, p. 540.
(2) Siemens. *Berggeist*, 1869, n° 19.

	a	1	2	3	4	5	6	7
αC.........	1.90	1.80	1.70	1.65	1.60	1.10	0.60	0.2o
Si..........	0.570	0.233	0.183	0.050	Traces	Traces	Traces	Traces
Mn.........	1.14	0.576	0.200	0.080	Traces	Traces	Traces	Traces

L'action oxydante du sesquioxyde de fer ajouté n'a pas seulement pour effet de séparer presque complétement le silicium et le manganèse, mais aussi le soufre et le phosphore.

Indépendamment de cette méthode de décarburation ou d'Uchatius, fondée sur l'emploi du four régénérateur, Siemens emploie depuis peu, comme on l'a déjà dit au sujet de la préparation du fer doux avec les minerais et dans lefour tournant, une méthode directe de préparation à l'aide des minerais dans ce qu'on appelle le rotateur, méthode par réduction ou, comme il la désigne, par précipitation, usitée aux *Sample Steel Works* à Birmingham, aux *River Don Steel Works* de Vickers, fils et Comp., à Sheffield et à Blochairn. Le four cité plus haut, garni intérieurement de bauxites sur une épaisseur de 7 pouces, est chargé avec 20 *Centner* de minerai de la grosseur d'un pois ou d'une fève et soumis à un mouvement de rotation lent; au bout de quarante minutes, on ajoute de 5 à 6 *Centner* de charbon pur en morceaux; on accélère la rotation; lorsque la fusion commence, le fer est vivement réduit, l'oxyde de carbone est brûlé par un courant d'air chaud. Au bout d'environ deux heures, la majeure partie du fer, environ 80 pour 100, est réduite à l'état métallique; on fait écouler le laitier, il reste sur le foyer à peu près 10 *Centner* de fer doux; ce fer peut subir l'un de ces deux traitements: ou il est converti en loupes qui sont refondues dans un four à fusion de l'acier avec de la fonte spéculaire, et de cette façon il devient de l'acier; ou bien on opère cette fusion dans le rotateur lui-même après addition de 10 ou de 15 pour 100 de fonte spéculaire. Siemens tient le premier procédé pour préférable. Le rendement du minerai est proportionnel à sa qualité. Chez Vickers et fils, une tonne de minerais très-riches donna de 14 à 15 *Centner* de fer doux, tandis que des minerais pauvres qui avaient été mis en œuvre à Blochairn avec addition de chaux ne donnèrent que 2.8 *Centner*, 4.56 et 4.8 Ce faible rendement prouve que la préparation directe du fer n'est bonne que pour les minerais riches, tandis que les minerais ne peuvent être employés avec avantage que dans le haut-fourneau, qui, du reste, par sa production considérable ininterrompue nuit et jour, surpasse toute fonderie d'acier de Siemens. Selon celui-ci (1), la consommation de combustible dans cette méthode pour 20 *Centner* de fer doux est de 28 *Centner*, et pour la même quantité d'acier elle est de 30 *Centner* de bon charbon de terre. Cependant rien n'est précisé à cet égard, car la méthode est encore dans la phase d'expérimentation.

ACIER BESSEMER

Il est rare que l'histoire d'une invention ait été instructive comme celle de l'invention de Henry Bessemer. Ce procédé consiste à préparer au moyen de fonte fondue du fer doux ou de l'acier en introduisant dans la fonte de l'air comprimé sans emploi de combustible. Les premiers efforts de Bessemer avaient pour but la production du fer doux débarrassé des pénibles procédés du puddlage ; à peine a-t-il soupçonné qu'il ne réussirait point, mais que son idée était appelée à faire naître la méthode de fabrication de l'acier la plus grandiose. Son premier brevet anglais date du 15 mars 1856. Les essais proprement dits de Bessemer, ainsi que ceux exécutés à Woolwich en 1857, donnèrent un acier très-riche en carbone, mais cassant au rouge et brûlé, qui contenait encore tout le soufre et le phosphore de la fonte. Les essais tentés en vue de préparer l'acier par décarburation complète ne donnèrent non plus aucun produit utilisable, parce que la fonte anglaise était trop impure; les meilleurs résultats furent encore obtenus avec de la fonte suédoise préparée au charbon de bois. Aussi, sur les conseils de Grill, directeur du Comptoir des fer suédois, les essais furent-ils poursuivis en Suède à la fonderie de M. G.-F. Gœransson à Edsken, près de Gefle, 1858, où l'on obtint de l'acier véritable dont on pouvait tirer parti. Ce résultat conduisit à reprendre les essais aussi en Angleterre avec d'excellente fonte, non plus comme auparavant dans le *couvertor* fixe,

(1) Siemens. *Iron*, mars 1876, n° 11.

mais dans le four à chute mobile, après que R. Mushet, à Coleford, eut recommandé en 1860 l'emploi de la fonte spéculaire de Siegen pour le dosage du fer doux fondu avec du carbone. La même méthode fut employée en 1861 par les frères Jackson à Bordeaux; elle fut recommandée en 1862 par P. Tunner dans son Rapport sur l'Exposition de Londres, et enfin en 1864, après huit ans d'efforts à Essen, à Hœrde, à Turrach, à Heft, à Neuberg et à Graz, elle fut mise à exécution en partie d'après l'ancien système dit suédois avec interruption de la décarburation, en partie d'après le système anglais avec récarburation au moyen de la fonte spéculaire. Cependant les essais en Suède s'étaient poursuivis d'une manière plus favorable, grâce aux efforts de A. Grill, par l'emploi d'une scorie riche en fer, par renforcement et meilleure distribution du vent. La durée de celui-ci pour une charge n'était en Suède que de sept ou dix minutes; à Sheffield, avec de la fonte suédoise, elle était de vingt-cinq minutes. Le produit obtenu souffrait quelques imperfections, et même John Brown qui, à cette époque, dans ses *Atlas Works* à Sheffield, avait opéré principalement d'après cette méthode déclara au jury de 1862 que le métal de Bessemer était un fer forgé, riche en carbone, souvent irrégulier, peu élastique, n'étant pas sujet à trempe utilisable, et impropre à la fabrication des ressorts et des instruments tranchants (1).

Le meilleur produit était toujours obtenu avec des matières premières suédoises, et H. Bessemer lui-même déclara devant le jury, en 1862, que pour préparer avec son métal un acier convenable pour instruments tranchants, il fallait refondre cet acier dans des creusets en y ajoutant du charbon de bois et du bioxyde de manganèse!

P. Tunner, dans son Rapport sur l'Exposition de 1862, a décrit le procédé tel qu'il le vit fonctionner à la fonderie de John Brown.

De la fonte grise d'hématite de Cumberland (voir les analyses de fonte de Bessemer, voir la fonte), était fondue dans des fours à réverbère, et l'on en coulait 60 *Centner* dans le *convertor* basculé, dont le fond était percé de 49 ouvertures, de $^3/_8$ de pouce de diamètre, et qui recevait du vent sous une pression de 17 à 18 livres par pouce carré; il était garni d'une substance argilo-sablonneuse, *ganister* soumis au pilon, et le cou était maconné en pierres réfractaires. Au lieu de placer les tuyères dans la sole du four à chute, on les dispose de nouveau depuis peu sur le côté, comme par exemple à Wednesbury où l'on emploie actuellement huit tuyères, chacune avec neuf ouvertures (2). Les convertisseurs sont mus maintenant par un mécanisme hydraulique; souvent aussi ils le sont par la force directe de la vapeur. Lorsque la charge a été introduite et que le vent comprimé s'échappe violemment à travers le bain de fer, son action oxydante donne lieu à des réactions violentes qui se manifestent par l'apparition de flammes sortant du cou et utilisées comme signaux pour la conduite de l'opération. Ces flammes sont naturellement différentes, selon les diverses espèces de fer. Pour la fonte Bessemer à l'hématite que l'on met en œuvre maintenant presque exclusivement en Angleterre et qui contient beaucoup de silicium et de carbone, on distingue les périodes suivantes, qui durent plus ou moins longtemps selon le degré de chaleur et la composition de la fonte, ainsi que selon la quantité d'air insufflée. La première période de cinq à six minutes correspond à la période d'affinage de la fonte grise dans le four à puddler; pendant cette période, on voit sortir du cou du convertisseur une flamme faiblement éclairante, dont la couleur varie du brun rose au jaune, et qui contient beaucoup d'étincelles brillant d'une lumière éclatante et entourées d'une légère fumée; elles sont dues à la combustion du silicium. Vient ensuite la seconde période ou période d'ébullition, dont la durée est à peu près égale; la plus grande partie de l'α-carbone subit une oxydation tumultueuse; le manganèse et le fer brûlent avec de fréquentes explosions; la flamme est fortement éclairante et fuligineuse. L'intensité de la lumière diminue alors lentement, et pendant la troisième période ou période de décarburation, qui dure également quelques minutes, la flamme présente beaucoup de couleurs bigarrées, notamment sur les bords, où l'on remarque des nuances violettes, vertes et bleues; vers la fin la masse de la flamme augmente rapidement et cette flamme s'éteint

(1) Karmarsch. *Zollvereinslænd. Bericht über die Londoner Ausstellung von* 1862, t. II, p. 606 et suiv.

(2) *Zeitschrift für Berg-, Hüiten und Salinenwesen*, 1866, t. XIII, p. 193; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 170.

tout à coup. Dans cette période, le reste de l'α-carbone est brûlé et le métal passe à l'état de fer doux, généralement brûlé; cependant il se trouve, à un état très-fluide, dans le bain maintenant en repos. Le convertisseur est alors retourné, on arrête le vent et, pour opérer la récarburation, on ajoute rapidement de 5 à 10 pour 100 de fonte fondue, on redonne du vent et l'on imprime au convertisseur un mouvement de balancier; la charge, au bout de vingt ou vingt-quatre minutes, est prête à être coulée. Lorsqu'on introduit la fonte spéculaire, une flamme nouvelle apparaît; elle provient de la réaction de l'α-carbone sur l'oxygène absorbé, dans le bain métallique. Par l'addition de fonte spéculaire contenant une quantité d'α-carbone déterminée auparavant, on communique au fer complétement décarburé une quantité de ce carbone telle, qu'il reprend l'état d'acier qu'il avait déjà à la fin de la seconde période.

Après de nombreux essais, on a reconnu en Angleterre que la fonte grise à l'hématite de Barrow-in-Furness, Cleator Moore et Workington était la plus convenable et on l'emploie aussi fréquemment sur le continent. Ci-dessous la composition de différentes fontes :

a., fonte, n° 2 ½ ou 3, préparée avec l'hématite de Cumberland;
b., *dito*, de Workington, n° 1;
c., *dito*, n° 2;
d., *dito*, de Cleator Moore.

	αC	βC	Si	P	S	Mn	Ca
	—	—	—	—	—	—	—
a..........	0.08	3.30	4.50	0.04	0.09	0.57	......
b..........	3.89		2.38	Traces	0.01	0.098	Traces
c..........	0.236	3.852	2.195	0.070	0.012	0.153	0.062
d..........	4.44		1.29	0.09	0.01	0.03	Traces

Voir aussi plus haut : *Conduite du haut-fourneau* et *Constitution de la fonte*.

Les analyses précédentes indiquent une fonte pure, contenant beaucoup de carbone et de silicium ; par contre la teneur en manganèse est insignifiante; elle est plus considérable dans la plupart des fontes grises Bessemer préparées sur le continent. On cherche même sur le continent à introduire dans ces fontes autant de manganèse que possible, parce qu'il sert d'indicateur du degré de décarburation. Quant à la quantité de silicium, elle est aussi élevée que possible dans toutes les espèces, parce que l'on admet que le degré de température du fer dans le convertisseur dépend essentiellement de sa combustion. Nous donnerons plus loin d'autres détails à cet égard.

Souvent aussi on a cherché à employer la fonte blanche pour la fabrication de l'acier Bessemer; cependant cette fonte n'a reçu jusqu'à présent qu'une application limitée, parce qu'elle n'atteint pas dans le convertisseur la température voulue. C'est pour ce motif que Tunner (1) a proposé l'emploi du vent chaud, et que R. Richter (2) a conseillé d'ajouter à la charge du plomb ou de l'oxyde de plomb, pour élever la température, au moyen de la combustion de ce métal. Le premier de ces procédés est employé depuis longtemps à la fonderie de von Gienanth à Kaiseslautern et à la fonderie de Maximilien (*Maximilianshutte*) près de Ratisbonne (*Regensburg*). H. Franke (3) pense, lui aussi, que l'on ne peut remédier pratiquement à l'absence du silicium que par l'emploi du vent chauffé à une température de au moins 500° centigrades. A Neuberg, en Styrie, Stockher emploie depuis 1867 un procédé différent : dans les charges trop froides il insuffle avec le vent de 50 à 60 livres de poussière de charbon et 8 livres de chlorure de sodium. Il aurait obtenu par la combustion du charbon une plus haute température (4).

(1) Tunner. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1866, p. 173.

(2) Richter. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 219; *Dingler's Polytechnisches Journal* t. CLXXVI, p. 28.

(3) Franke. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1872, p. 488 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 95.

(4) B. Pfeiffer. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1868, p. 121 ; Brunner, *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1869, n° 23.

Comme on l'a déjà annoncé, et comme on l'expliquera plus au long tout à l'heure, deux méthodes différentes, se rattachant au procédé Bessemer, sont usitées lorsqu'on se sert du four à renversement: celle de la décarburation partielle et celle de la récarburation. Dans la première, l'opération est interrompue, lorsque la période d'ébullition a pris fin; alors le métal se trouve à l'état d'acier; dans la seconde, au contraire, on pousse à fond l'action du vent, c'est-à-dire que l'on élimine tout l'α-carbone et que c'est par addition de fonte spéculaire qu'on en introduit à nouveau la quantité nécessaire. La méthode de décarburation, lorsque l'on dispose de fonte riche en manganèse, est très-usitée en Allemagne et en Autriche; elle l'est presque exclusivement en Suède, avec les anciens fours convertisseurs fixes.

Nous ajouterons quelques mots relatifs à la méthode suédoise qui n'est pratiquée qu'avec de la fonte pure au charbon de bois. Dans cette méthode la fonte fondue est toujours empruntée directement au haut-fourneau, et ce à raison de 50 à 90 *Centner* par charge. Deux espèces de cette fonte existent d'après Aspelin (1). Dans ce tableau :

a., est de la fonte grise;
b., fonte aux deux tiers truitée de Fagersta.

	αC	βC	Si	P	S	Mn
	—	—	—	—	—	—
a..........	1.012	3.527	0.854	0.031	0.010	1.919
b..........	2.138	2.773	0.641	0.026	0.015	2.926

Les fourneaux employés ont de 6 à 7 tuyères, à 6 ou 7 trous chacune; elles sont remplies de vent sous une pression de 200 ou 300 lignes de mercure; la durée d'une charge est de quatre ou dix minutes; elle est notablement raccourcie parce qu'il n'y a ni troisième période, ni addition de fonte spéculaire, et aussi parce que, en raison de la faible teneur en silicium, la période d'ébullition se produit bien plus tôt qu'avec la fonte grise anglaise. Pour le reste, la marche de l'opération est la même. Dans quelques fonderies, lorsque le vent a cessé de souffler, on ajoute encore un ou deux centièmes de fonte spéculaire ou même de fonte ayant servi, lorsque l'on veut obtenir un acier d'une dureté spéciale.

La fonte phosphoreuse n'est nullement propre à l'emploi du procédé Bessemer; on en a fait l'expérience non-seulement avec la fonte de Cleveland, en Angleterre, mais aussi avec la fonte de « Kœnigshütte » dans la Haute-Silésie; à cette fonderie, la fabrication de l'acier avec la fonte anglaise d'hématite marchait parfaitement, mais elle ne réussissait pas du tout quand on se servait de la fonte locale, pour laquelle l'établissement avait été construit; on obtenait toujours un produit phosphoreux cassant à froid (2). Pour obtenir une matière utilisable par ce procédé, on prépara le métal dit *de Parry*, c'est-à-dire que l'on puddla d'abord la fonte pour éliminer le phosphore, que les barres de loupe ainsi obtenues furent fondues dans un four à réverbère, où on leur fit absorber une nouvelle quantité d'α-carbone, et que le métal ainsi obtenu, toujours pauvre en α-carbone, fut porté dans le convertisseur. Cependant ce procédé, comme on pouvait s'y attendre, était plus cher que si l'on avait continué à employer à « Kœnigshütte » de la fonte d'hématite de Cumberland avec de la fonte spéculaire de Siegen. On apprit donc ainsi comment il ne fallait pas procéder. La méthode de Parry n'en est pas moins employée, avec quatre convertisseurs, aux *Victoria Iron Works*, à Ebbw-Vale, dans la Galles du Sud. Là les barres de loupe sont fondues avec de la chaux dans des fours à réverbère, où elles absorbent 2 pour 100 de α-carbone. Les convertisseurs, comme ceux des fourneaux suédois, sont munis de tuyères adaptées latéralement au-dessus du sol et sont chauffés au gaz, jusqu'à la température du rouge blanc, avant que l'on n'y verse de 20 à 30 *Centner* de métal de Parry fondu. On introduit alors du vent, sous une pression de 10 ou 15 livres; on ajoute 10 pour 100 de fonte spéculaire; en huit minutes la charge est convertie en acier; il y a de 10 à 11 pour 100 de perte.

G.-J. Snelus (3), à Dowlais, a institué d'importantes recherches sur les gaz qui se dégagent des fours à bascule pendant qu'on y introduit du vent par la méthode anglaise ordinaire.

---

(1) Aspelin. *Engineering*, juin 1867, p. 627.

(2) Wedding. *Preussische Zeitschrift für Berg, Hütten-und-Salinenwesen*, t. XIV, p. 155.

(3) Snelus. *Chemical News*, 1871, n° 619, p. 159; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 422.

Pour une opération ayant duré dix-huit minutes, il trouva, au bout du nombre de minutes indiqué, la composition que voici :

	2	4	6	10	12	14
CO^2	10.71	8.59	8.20	3.58	2.30	1.34
O	0.92	....	....	....	....	....
CO	....	3.95	4.52	19.59	29.30	31.11
H	88.37	0.88	2.00	2.00	2.16	2.00
N		86.58	85.28	74.83	66.24	65.55

Il ne se trouva aucune trace d'hydrocarbure; cependant les analyses montrent que l'α-carbone de la charge se transforme par combustion, presque uniquement en oxyde de carbone, comme dans le four à puddler, et que la proportion augmente constamment jusqu'à la fin de l'opération, tandis que la quantité d'acide carbonique diminue sans interruption.

Le professeur Roscoë (1), à Manchester, eut, en 1863, l'idée d'examiner les flammes Bessemer au spectroscope et à certaines périodes il trouva dans le spectre de ces flammes des raies claires et des raies d'absorption caractéristiques dues au sodium, au lithium, au potassium et au carbone. Dans une étude ultérieure, il observa les coïncidences suivantes relatives au moment où ces raies apparaissent (2). De zéro à quatre minutes : pas de flamme, rien que des étincelles métalliques et un faible spectre continu; au bout de quatre ou six minutes : une petite flamme pointue à éclairs brillants, de la raie jaune du sodium; au bout de six à huit minutes : petite flamme instable avec explosions dans le four, le spectre devient clair, la ligne du sodium constante, la ligne rouge du lithium et les deux lignes violettes du potassium apparaissent; au bout de huit ou dix minutes : la flamme est plus claire, plus dense, les lignes claires du carbone apparaissent dans le rouge, le vert et le bleu; au bout de dix ou quatorze minutes : la flamme est claire mais moins dense, et les lignes du carbone dans le vert prennent plus de netteté; au bout de quatorze à seize minutes : la flamme devient plus petite et moins claire, les lignes du carbone dans le vert s'effacent de plus en plus; au bout de seize à dix-huit minutes : la flamme disparaît, les lignes claires du carbone dans le vert cessent subitement et le spectre reprend sa continuité. Ainsi, la première période a duré de zéro à huit minutes, la seconde de huit à quatorze, la troisième de quatorze à dix-huit minutes. Von Lielegg (3) a observé aussi le spectre Bessemer, à Gratz, et il a trouvé, déjà dans la première période, les raies du sodium, du lithium et du potassium; pendant la secondé période, il a remarqué plusieurs groupes de lignes entre la raie jaune du sodium et la raie bleue du strontium; dans le jaune verdâtre surtout, il a noté trois lignes, dont la dernière était la plus claire, puis dans le bleu verdâtre quatre lignes, dont l'avant-dernière était la plus voyante; enfin, dans le bleu, quatre lignes également claires, tandis que dans le violet la ligne du potassium était la seule visible.

Il croit devoir attribuer ces lignes au carbone. Snelus aussi considère comme raies du carbone les raies qui sont apparues dans l'étude de gaz dont il a été question plus haut, raies qui, au bout de huit ou dix minutes, se montrèrent brillantes dans la région rouge, bleue et verte, puis au bout de dix ou quatorze minutes encore plus brillantes et plus nettes dans le vert et qui, depuis ces quatorze minutes jusqu'à la fin, disparurent peu à peu.

A Neuberg, où la fonte contient assez de manganèse, Brunner et von Lichtenfels (4) ont trouvé aussi dans le vert et le bleu plusieurs lignes appartenant au manganèse; or, ce métal ne produit de spectre que lorsqu'il se trouve à l'état de vapeur; pour se vaporiser, il faut qu'il ait été mis en liberté par le carbone; par conséquent, tant que le spectre du manganèse persiste, la masse fondue contient encore de l'α-carbone; le manganèse peut donc être considéré comme un indicateur de la présence de ce corps. Lorsque les charges sont très-riches en manganèse, les raies qui accusent ce métal sont encore beaucoup plus caractéristiques;

(1) Roscoë. *Phil. Magaz.*, t. V, p. 318; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 155.
(2) Roscoë. *Chemical News*, 1871, n° 582, p. 25.
(3) V. Lielegg. *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1867, n° 12.
(4) Brunner et von Lichtenfels, *Oesterreichische Zeitschrit für Berg-und-Hüttenwesen*, 1869, n° 2.

c'est à lui qu'appartiennent une partie de celles que l'on considère généralement comme propres au carbone (1). On observe alors les phénomènes suivants : *Première période :* spectre faible et continuel avec étincelles, devient bientôt plus vif et trahit dans le jaune des raies brillantes de sodium, qui persiste pendant toute l'opération; puis, presque en même temps, il accuse le lithium dans le rouge et le potassium par deux lignes dans le violet; enfin un faible groupe de raies α du manganèse, entre le jaune et le vert. *Deuxième période :* il se produit subitement des raies brillantes, appartenant au carbone, dans le rouge, le bleu et le vert, puis un faible groupe de lignes β du manganèse dans le vert, en même temps qu'une ligne unique dans le violet; les raies du carbone augmentent ensuite d'éclat dans le vert, celles du lithium et du potassium disparaissent, mais en même temps il se produit de nouvelles lignes γ du manganèse entre le vert et le bleu, en même temps que quelques-unes dans le bleu. Enfin, les groupes Mn γ, Mn β, Mn α disparaissent les uns après les autres et caractérisent ainsi la fin de la période d'ébullition; le carbone et le sodium restent encore. *Troisième période :* les raies du carbone dans le vert s'affaiblissent et disparaissent subitement; la raie du sodium persiste jusqu'à ce que le spectre soit redevenu continu.

La disparition du manganèse caractérise donc la période de formation de l'acier, et, dans la méthode de décarburation, on doit la considérer tout spécialement comme une indication.

Pour protéger l'œil de l'observateur contre l'éclat de la flamme regardée avec le spectroscope, Th. Rowan, aux *Atlas Works*, à Sheffield, a employé le chromopyromètre, et Bleichsteiner (2) a constaté que l'emploi de cet instrument était utile, même lorsque les charges étaient très-chaudes et fumaient fortement. Le chromopyromètre se compose d'une lame de verre d'un jaune sombre, qui repose entre deux lames d'un bleu d'outremer; ce système absorbe suffisamment la lumière blanche éblouissante, mais permet de reconnaître toutes les couleurs du spectre. Quand on considère la flamme à travers le chromopyromètre seulement, elle paraît d'abord, d'après F.-M. Silliman (3), rouge cramoisi et courte, puis elle pâlit, elle s'allonge et montre une arête pourpre; dans la flamme elle-même se montre une bande d'un rouge cramoisi sombre, partant de la base. Dans la seconde période, la pointe de la flamme est entourée d'une couronne carmin, et le pourpre de l'arête alterne avec le vert, qui se fonce de plus en plus et qui provient probablement du manganèse; enfin, la flamme disparaît subitement.

Les observations de la flamme avec le spectroscope et le chromopyromètre ont sans doute une valeur pratique pour l'appréciation de la marche de l'oxydation dans le convertisseur; toutefois, il est évident que les phénomènes qui se produisent alors doivent être différents, selon la nature de la fonte et la température du four. L'emploi de ces instruments est donc recommandable; il est devenu général dans les fonderies allemandes et autrichiennes. Dans ces fonderies, du reste, la marche de l'opération paraît être plus lente, plus favorable à l'observation que dans les fonderies anglaises, parce que l'on souffle le vent plus lentement, c'est-à-dire à travers des tuyères d'une section plus faible.

Pour ce qui concerne la théorie du procédé Bessemer, l'Exposition de Paris, en 1867, a déjà montré une série très-instructive d'échantillons et d'analyses de métal et de scories, provenant de la charge n° 599 faite à Neuberg avec de la fonte grise au charbon de bois (4).

Ci-dessous :

a., est la fonte et α la scorie correspondante;
b. et β, ont été pris pendant la période d'affinage qui a duré vingt-huit minutes;
c. et γ, — — d'ébullition qui n'a duré que sept minutes;
d. et δ, — — de décarburation qui n'a été que de trois minutes;
e. et ε, ont été pris après addition de 3 *centner* de fonte à la charge qui était primitivement de 63 *centner* et après cessation du dégagement de gaz.

(1) *Engineering*, février 1872, p. 78.

(2) Rowan et Bleitchsteiner. *Chemical News*, 1869, t. XXIX, p. 170; *Oesterreichische Zeitschrift*, 1869, n° 43.

(3) Silliman. *Chemical News*, 1871, n° 579, p. 313.

(4) Kapelwieser. *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1867, n° 23; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXV, p. 30.

	a.	b.	c.	d.	e.
αC	0.750	2.465	0.909	0.087	0.234
βC	3.180	.....	.....	.....	.....
Si	1.960	0.443	0.112	0.028	0.033
P	0.040	0.040	0.045	0.045	0.044
S	0.018	Trace	Trace	Trace	Trace
Mn	3.460	1.645	0.429	0.113	0.139
Cu	0.085	0.091	0.095	0.120	0.105

	α	β	γ	δ	ε
SiO^2	40.95	46.78	51.75	46.75	47.25
Al^2O^3	8.70	4.65	2.98	2.80	3.45
FeO	0.60	6.78	5.50	16.86	15.43
MnO	2.18	37.00	37.90	32.23	31.89
CaO	30.36	2.98	1.76	1.19	1.23
MgO	16.32	1.53	0.45	0.52	0.61
K^2O	0.18	Trace	Trace	Trace	Trace
Na^2O	0.14	.....	.....	.....	.....
S	0.34	0.04	.....	.....	.....
P	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01

Ces analyses montrent que la scorie contenait beaucoup de manganèse et que le β-carbone de la fonte avait été en partie expulsé mécaniquement, au lieu de s'être complétement dissous. Voici, d'après Kupelwieser, la perte évaluée en livres :

αC	245.80
Si	127.17
P	0.23
S	1.13
Mn	220.08
Fe	525.59

Ces substances exigèrent pour leur oxydation 732^{livres}.56 d'oxygène ou 43$^{pieds\ cubes}$.330 d'air. On voit, à l'inspection de ces résultats, que ce sont surtout le fer et le manganèse qui ont servi de combustible, que le carbone et le silicium sont restés bien en arrière sous ce rapport. Cependant, cette charge paraît avoir subi une oxydation excessive.

Beaucoup de métallurgistes sont d'avis que le développement de chaleur dans le four Bessemer doit être attribué particulièrement au silicium; L. Troost et H. Hautefeuille (1) ont trouvé que la chaleur de combustion de 1 gramme de silicium amorphe dans l'oxygène était de 7830 unités de chaleur, par conséquent, pour Si = 14, de 109620 calories, pour Si = 21, de 164430 calories, enfin pour Si = 28, de 219240 calories. Donc, 1 équivalent de silicium (= 28) dégageait deux fois autant de chaleur que 1 équivalent de carbone (= 12), qui se transforme en acide carbonique; mais dans les opérations métallurgiques il ne se forme généralement que de l'oxyde de carbone; aussi la différence est-elle encore bien plus considérable. Quoi qu'il en soit, il est certain que les métaux eux-mêmes fournissent la partie la plus considérable de la chaleur.

On a déjà dit à plusieurs reprises que le fer Bessemer complétement décarburé se trouve à l'état de fer brûlé. C'est ce que A. Bender (2) a prouvé aussi par l'analyse. Du métal d'une charge qui avait été soumise à un vent trop violent fut versé, avant l'addition de la fonte spéculaire, dans un moule d'argile chauffé au blanc et donna (comme aux débuts du procédé Bessemer) une pièce à gros grains cristallins, cassante à chaud sous le laminoir, mais tenace à froid. Ce fer fut calciné dans un courant d'hydrogène; on obtint ainsi de l'eau qui correspondait à 0.345 et 0.370 pour 100 d'oxygène provenant sans doute de protoxyde de fer dissous

(1) Troost et Hautefeuille. *Comptes-rendus*. t. LXX, p. 252; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1870, p. 155.

(2) Bender. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung* 1872, p. 261; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 98.

dans le fer. Cet oxygène absorbé est aussi la cause de la réaction nouvelle qui se produit aussitôt après l'addition de la fonte spéculaire et qui se manifeste par une flamme.

Pendant la coulée de l'acier Bessemer, il se produit souvent des ampoules (*honeycombs*), qui proviennent de gaz inclus dans le métal. On a trouvé qu'on peut généralement les éviter en remplissant les moules au delà de la moitié, puis en laissant lentement couler le reste. Whitworth a cherché à donner à la fonte une plus grande densité en soumettant à une forte pression un bloc qui n'était pas encore refroidi, et il a nommé *Whitworth metal* l'acier comprimé ainsi obtenu. Cependant, J. Stummer, en comprimant de tels blocs à Neuberg, a trouvé que les ampoules ne disparaissaient pas, mais qu'elles étaient seulement comprimées vers la moitié (1).

Au lieu de se servir de l'oyygène comprimé, pour produire l'oxydation dans le procédé Bessemer, on a cherché des sources d'oxygène plus concentrées; Bessemer, J. Heaton et Hargraves (2) en ont trouvé une dans le salpêtre du Chili ou azotate de sodium. Cet azotate a été employé de plusieurs manières différentes : d'abord on a disposé à l'intérieur du convertisseur une sole de salpêtre du Chili comprimé et l'on a fait couler sur cette sole la fonte liquéfiée; on a introduit ce sel dans des boîtes percées de trous que l'on a placées au fond du bain métallique; enfin, on a injecté du bas de l'appareil vers le haut le nitrate liquéfié ou pulvérisé. On assure que par ce procédé on peut éliminer le soufre et le phosphore de la fonte. Les essais exécutés jusqu'à présent semblent tous avoir conduit à des résultats plus ou moins médiocres, et il n'y a pas lieu de penser que l'on puisse préparer de cette manière avec un avantage économique des quantités considérables de bon acier; aussi ce développement du procédé Bessemer, si élégant du reste, paraît-il au moins superflu.

A l'avenir, la fabrication de l'acier par le procédé Bessemer devra tendre de plus en plus à combiner aussi étroitement que possible les opérations du haut-fourneau et celles par lesquelles on produit l'acier, afin que le minerai introduit dans le gueulard du fourneau donne au bout de vingt ou vingt-quatre heures, une fonte liquide, afin que cette fonte soit versée dans un convertisseur tout prêt, qu'elle puisse y être transformée en acier, sans récarburation, et qu'ainsi, au bout d'une heure, un bloc d'acier puisse être préparé. A cet effet, du reste, des minerais tout à fait purs et riches sont nécessaires : tels sont ceux de Sommorostro, près de Bilbao, et de Mokta, en Algérie; un minerai semblable se trouve à Ljubie et à Stari-Maidan, en Bosnie. Un établissement de ce genre, répondant parfaitement aux exigences de la fabrication et agencé conformément à ses derniers progrès, fonctionne depuis quelque temps à Seraing, près de Liége, où il a été monté par MM. A. Philippart et A. Résimont. On n'y fond que des minerais riches en manganèse, métal que l'on peut employer comme un indicateur digne de confiance, en renonçant complétement à la fonte spéculaire, indispensable notamment aux fonderies anglaises, qui n'introduisent pas beaucoup de manganèse dans la charge.

Les distinctions accordées pour le fer à l'Exposition de Vienne ont été consignées dans le groupe I : « Exploitation des mines et métallurgie ». Voir aussi les distinctions pour « Produits chimiques ». *(La suite des rapports à la prochaine livraison.)*

NOUVEL INFLAMMATEUR POUR TORPILLES AUTOMATIQUES

Par MM. P. Champion et H. Pellet.

Les conditions les plus importantes que doivent présenter les appareils destinés à provoquer l'explosion des torpilles sous l'influence du choc ou de la pression produite par la rencontre d'un navire sont : la sensibilité de l'inflammateur et la rapidité de mise à feu des composés chimiques qu'il renferme.

---

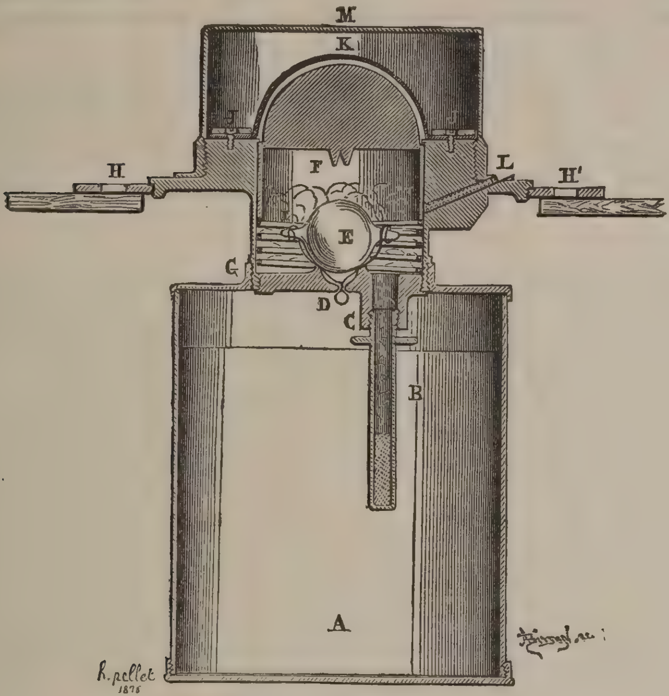
(1) J. Stummer. *Zeitschrift des Oesterreichischen Ingenieur-Vereines*, 1872, p. 14.

(2 Heaton et Hargreaves. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 489; *Practical Mechan. J.*, août 1868, p. 143; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1869, p. 31 et 138; *Engineering*, avril 1868, p. 311

Les procédés employés par Jacobi et Raines ne nous ont pas paru satisfaire aux exigences de l'art militaire et nous avons cherché, dans une réaction chimique différente, la solution de cette question (1).

On sait que l'antimoine en poudre fine, projeté dans le chlore gazeux, se transforme immédiatement en chlorure d'antimoine, en produisant un dégagement de chaleur assez élevé pour porter l'antimoine à l'incandescence (2).

Partant de là, nous avons adopté la disposition suivante :



ECHELLE $\frac{1}{2}$

L'appareil comprend deux parties distinctes :

1° Une boîte cylindrique en bronze G, ouverte à la partie supérieure et contenant l'inflammateur qui consiste en une ampoule sphérique en verre mince E, remplie de chlore sec et entourée de coton-poudre imprégné d'antimoine finement pulvérisé. Dans cette boîte glisse à frottement doux le percuteur F, formé par un cylindre surmonté d'une cavité hémisphérique en bronze, armée à sa partie inférieure de dents de scie destinées à briser l'ampoule de verre. Le percuteur repose à sa base sur un ressort en hélice dont la résistance détermine la sensibilité qu'on veut donner à l'appareil ; pour éviter les chocs accidentels on a disposé en L, une vis de pression qui s'oppose à tout déplacement du percuteur pendant le montage de l'appareil sur la torpille. On obtient l'étanchéité complète à l'aide d'une calotte mince en

(1) Jacobi avait recours à l'action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de résine et de chlorate de potasse : l'acide était renfermé dans des ampoules en verre mince fermées à la lampe, et le choc d'un navire avait pour résultat de briser les ampoules et de déverser leur contenu sur le chlorate de potasse. Cette réaction exige un temps assez long pour permettre parfois au navire de s'éloigner de la torpille. Dans le système imaginé par Raines, le choc se transmettait à un mélange de chlorate de potasse, de sulfure d'antimoine et de verre pilé. Cette poudre manque de sensibilité ; de plus, sa préparation et son emploi présentent un certain danger.

(2) On peut remplacer l'antimoine par l'arsenic, mais la réaction paraît moins vive.

caoutchouc vulcanisé K que l'on fixe sur la boîte en bronze avec une rondelle J de même métal. Pendant les transports, le percuteur est protégé par un bouchon à vis M.

La disposition hémisphérique du percuteur a pour but de décomposer les chocs ou pressions latérales exercés par la rencontre d'un navire, en deux forces, dont l'une, parallèle à l'axe de la boîte, fait avancer le percuteur et provoque l'explosion. Il faut avoir soin que le centre de la sphère soit placé au-dessous de la partie supérieure de la boîte en bronze G.

En C se trouve l'amorce à fulminate de mercure. Cette amorce, que l'on fixe à l'aide d'un pas de vis, renferme 2 grammes de fulminate de mercure pur, pulvérulent ou mieux comprimé, surmonté de coton-poudre en floches (1). On remplit aussi de coton-poudre le vide qui existe entre l'amorce et le fond de la boîte en bronze G.

2° Boîte en laiton destinée à contenir la charge amorce de coton sec. Cette boite est vissée sur le cylindre G. Sa partie inférieure porte un fond mobile à vis qu'on enlève pour introduire une rondelle de coton-poudre du poids de 250 grammes. On rend la fermeture étanch par l'emploi d'une rondelle en caoutchouc.

CHARGEMENT DE L'EXPLOSIF

Les ampoules en verre mince ont un diamètre d'environ 12 millimètres et sont munies de deux tubulures servant à l'introduction du chlore (2). On place l'ampoule sur la base d'un cylindre en bronze G, dans lequel on a ménagé une partie légèrement concave, terminée par une saillie à angle vif, sur laquelle repose l'ampoule.

La partie inférieure de la cavité est percée d'une petite ouverture Pour fixer l'ampoule, on lie avec un fil les extrémités des tubulures et on introduit les fils dans l'ouverture D. Il suffit ensuite d'appliquer au-dessous de l'ouverture un fragment de bois ou de métal sur lequel on noue le fil.

On dispose autour de l'ampoule du coton-poudre en floches, imprégné d'antimoine porphyrisé dont on enlève l'excès en frappant à petits coups sur une pince à l'aide de laquelle on saisit le coton. Cette précaution présente une grande utilité, attendu que si le chlore rencontre un excès d'antimoine, l'élévation de température produite par la réaction peut être insuffisante pour provoquer l'inflammation du coton. On assure le contact immédiat entre l'ampoule et le coton en introduisant l'extrémité des floches sous l'ampoule avant de la fixer définitivement comme nous l'avons indiqué plus haut.

Pour placer l'appareil sur une torpille, faite à l'aide d'un tonneau quelconque, on commence par placer sur les douves une rondelle en bronze H. Cette rondelle porte une partie taraudée sur laquelle on visse l'exploseur après le chargement de la torpille.

Il n'entre pas dans le cadre que nous nous sommes tracé de discuter ici les charges de coton sec devant servir à provoquer l'explosion du coton-poudre saturé d'eau de mer ou d'eau douce. Mais nous ferons remarquer que, pour ne pas augmenter le poids et le volume de l'exploseur, il suffit de placer à l'avance dans la torpille une charge convenable de coton-poudre sec, enfermé dans une boîte étanche, et d'assurer son contact avec l'exploseur.

Quant à l'amorce que nous avons indiquée, nous renverrons au Mémoire publié par nous dans les *Comptes-rendus de l'Académie* et dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville. Mais on ne doit pas oublier que si les petites charges de fulminate pur (8 décigrammes à

(1) Le coton-poudre, convenablement préparé et débarrassé de toute trace d'acide, ne paraît pas subir d'altération sensible quand on le soustrait à l'action de la lumière. Néanmoins, par surcroît de précaution et pour éviter tout commencement de décomposition pouvant provenir de la présence accidentelle dans le coton, de substances étrangères à la cellulose pure (débris ligneux, etc.), nous croyons utile de le plonger avant dessiccation dans une solution de soude à 2 grammes par litre. Dans ces conditions, le coton exprimé entre les mains et desséché renferme environ $^1/_2$ pour 100 d'alcali, comme le coton comprimé d'Abel.

(2) Pour introduire rapidement le chlore, on réunit en forme de chapelet, à l'aide de tubes en caoutchouc, une série d'ampoules munies de tubulures, et on les fait communiquer avec un appareil à dégagement de chlore sec. La couleur jaunâtre du gaz indique le moment où tout l'air expulsé a été remplacé par le chlore. On bouche rapidement les ampoules avec de la cire molle et on les ferme ensuite au chalumeau.

1 gramme) sont suffisantes dans des essais ordinaires pour faire détoner le coton-poudre sec, ces quantités ne peuvent assurer l'explosion, dans le cas où la proportion d'humidité dépasse le dosage normal (2 pour 100). On sait, d'ailleurs, d'après les recherches d'Abel, que la charge de coton sec nécessaire pour faire détonner le coton-poudre saturé d'eau est de 115 grammes, et néanmoins, dans la pratique, on a dû augmenter considérablement ce poids.

Le mode d'inflammation que nous venons de décrire s'applique aussi à des torpilles chargées de poudre noire ou de corps explosifs quelconques.

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

Sur une nouvelle classe de bases organiques, les hydrazines.

Par M. Émile Fischer.

Sous le nom d'*hydrazines* l'auteur désigne une classe de bases qu'on peut regarder comme des produits de substitution d'un corps hypothétique, la diamide $\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$. Il les a obtenues par deux méthodes générales, réduction des combinaisons des corps diazoïques aromatiques avec les sulfites alcalins, et réduction des nitrosamines de la série grasse ou aromatique. L'auteur a préparé jusqu'à présent des hydrazines primaires et secondaires, tant de la série aromatique que de la série grasse, et il a décrit ces corps, ainsi que de nombreux dérivés, dans une suite de Mémoires du plus haut intérêt, dont nous allons donner l'analyse complète.

DÉCOUVERTE DES COMBINAISONS HYDRAZINIQUES

L'auteur a découvert la phényl-hydrazine en reprenant l'étude des combinaisons des corps diazoïques avec les sulfites alcalins.

MM. R. Schmitt et L. Glutz (1) avaient obtenu, par la réaction du sulfite acide de potasse sur les diazophénols, des sels jaunes de la formule $C^6H^4(OH)Az^2SO^3K + H^2O$.

MM. Strecker et Roemer (2), en traitant le diazobenzol de la même manière, obtenaient un sel blanc $C^6H^5Az^2HSO^3K + H^2O$ qui se distingue des sels de la première classe par un excédant de 2 atomes d'hydrogène.

En répétant les expériences avec le diazobenzol, l'auteur a constaté que, selon les circonstances, on obtient un sel de la première ou de la seconde catégorie.

Si l'on introduit du nitrate de diazobenzol dans une dissolution refroidie de sulfite acide ou mieux de sulfite neutre de potasse, le liquide se colore en rouge jaunâtre et se prend bientôt en une masse de cristaux de la composition $C^6H^5Az^2SO^3K$; si, au contraire, on prend un excès de sulfite acide de potasse et qu'on chauffe à la fin quelque temps au bain-marie, la couleur rouge de la dissolution passe au jaune clair, et, après refroidissement, on obtient des cristaux blancs de la formule $C^6H^5Az^2H^2SO^3K + H^2O$.

Ces deux sels montrent des réactions caractéristiques bien différentes. Le sel jaune appartient à la classe des combinaisons diazoïques; chauffé, il déflagre; sa dissolution aqueuse se décompose par l'ébullition, lentement il est vrai, en formant des carbures d'hydrogène; traité par le chlorure de benzoyle, il fournit, à côté d'une grande quantité de résine, du benzoate de phényle $C^6H^5O.CO.C^6H^5$ fusible à 65 degrés. Avec le phénol et l'acide sulfurique concentré, il montre d'une manière éclatante la réaction de M. Liebermann, réaction qui, en dehors des nitrites et des corps nitrosés, n'appartient qu'aux seules combinaisons diazoïques.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 51.

(2) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 784, et *Zeitschrift für Chemie*, 1871, p. 481.

Enfin, par les agents réducteurs, le mieux par la poussière de zinc en solution aqueuse bouillante, il se transforme en le second sel incolore.

Celui-ci est évidemment un produit de réduction du premier, et ses réactions viennent à l'appui de cette hypothèse.

Lorsqu'on le chauffe, il se consume lentement; il ne donne point la réaction de M. Liebermann; par une oxydation ménagée, par exemple par l'ébullition avec du bichromate de potasse en dissolution alcaline étendue, on peut le retransformer en sel jaune. Enfin, avec le chlorure de benzoyle, il donne, d'une manière nette, un corps bien caractérisé

$$C^6H^5Az^2H(COC^6H^5)^2$$

un dérivé benzoylique d'une base nouvelle $C^6H^5Az^2H^3$, la phényl-hydrazine.

Pour préparer ce dérivé, on chauffe 50 partie du sel de Strecker, desséché à 100 degrés, 70 parties de chlorure de benzoyle et 80 à 90 parties de chloroforme servant à diluer pendant une ou deux journées, au réfrigérant à reflux, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On évapore ensuite le chloroforme, et l'on élimine l'excès de chlorure de benzoyle et les sels inorganiques en faisant bouillir, à plusieurs reprises, avec du carbonate de soude étendu. Le produit, d'abord liquide, se prend en une masse grisâtre, qu'on obtient en petits prismes incolores par recristallisation dans l'alcool bouillant. Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{16}Az^2O^2$, qui est celle d'une hydrazine dibenzoylique $C^6H^5AzH(C^7H^5O)^2$; la réaction a donc lieu suivant l'équation :

$$\underbrace{(C^6H^5Az^2H^2SO^3K + H^2O)}_{\text{Sel de Strecker.}} + \underbrace{2\,C^7H^5OCl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} = \underbrace{C^6H^5Az^2H(C^7H^5O)^2}_{\text{Dibenzoyle-phényl-hydrazine.}} + KHSO^4 + 2\,HCl.$$

Ce corps se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant, peu dans l'alcool froid; il se dissout lentement, mais en quantité notable, dans la soude ou la potasse bouillante; les acides le précipitent de ces dissolutions sans altération. Il est probable que le dernier atome d'hydrogène, uni à l'azote, devient, par suite de l'entrée des deux groupes benzoyliques, remplaçable par les métaux; cependant l'auteur n'a pas réussi à préparer des sels.

En dissolution alcoolique, la benzoyle-hydrazine réduit une solution alcoolique et ammoniacale de nitrate d'argent. Elle fond à 187-188 degrés. A une température bien plus élevée elle se décompose avec dégagement de gaz en laissant distiller de l'acide et de l'aldéhyde benzoïque et de la benzanilide, tandis qu'il reste dans la cornue des matières résineuses qui se carbonisent.

La position des groupes benzoyliques n'a pas encore pu être déterminée.

En chauffant ce corps pendant quelques heures, en tube scellé, à 100 degrés, avec de l'acide chlorhydrique de 1.19, il se décompose sans produits secondaires en acide benzoïque et chlorhydrate de phényl-hydrazine.

$$\underbrace{C^6H^5Az^2H(C^7H^5O)^2}_{\text{Dibenzoyl-phényl-hydrazine.}} + HCl + 2\,H^2O = \underbrace{C^6H^5AzH^3HCl}_{\text{Chlorhydrate de phényl-hydrazine.}} + 2\,C^7H^6O^2.$$

Pour isoler la phényl-hydrazine on additionne de beaucoup d'eau, on filtre de l'acide benzoïque, on évapore au bain-marie, reprend par l'eau froide, ajoute de la potasse et extrait la base par l'éther.

On obtient d'une manière bien plus simple le chlorhydrate de phényl-hydrazine en décomposant directement les sels hydrazinosulfureux par l'acide chlorhydrique :

$$C^6H^5Az^2H^2SO^3K + HCl + H^2O = C^6H^5Az^2H^3.HCl + KHSO^4$$

Cette réaction, qui permet de préparer avec facilité les bases hydraziniques, est intéressante encore en ce sens qu'elle explique la constitution et le mode de formation d'un composé observé par MM. Strecker et Roemer, qui jusqu'alors était sans analogue, mais qui, comme on le verra, se rattache étroitement aux hydrazines.

Ces chimistes avaient traité l'acide diazophénylsulfureux par le sulfite acide de potasse de la même manière que le diazobenzol. Comme le sel de potasse, à cause de sa grande solubilité, ne se laissait pas isoler, ils avaient évaporé la dissolution avec l'acide chlorhydrique,

dans l'intention d'isoler l'acide libre, et avaient trouvé dans le résidu un corps de la formule $C^6H^8Az^2SO^3$, qu'ils considéraient comme formé simplement par addition de 4 atomes d'hydrogène à l'acide diazophénylsulfureux. Il est indubitable, d'après les faits rapportés plus haut, que la réaction est moins simple et qu'elle se passe en deux ou même trois phases. A juger d'après la coloration de la liqueur, il se forme d'abord un sel jaune $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3H \\ Az^2SO^3H \end{array} \right.$, ensuite un sel blanc $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3H \\ Az^2H^2SO^3H \end{array} \right.$; l'un et l'autre échappant à l'observation à cause de leur solubilité. L'acide chlorhydrique ensuite décompose le second de ces sels et donne naissance à la combinaison $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3H \\ Az^2H^3 \end{array} \right.$, qui n'est autre chose qu'un acide sulfo-conjugué de la phényl-hydrazine, dans lequel les propriétés basiques de cette dernière sont neutralisées par l'entrée du groupe SO^3H.

HYDRAZINES PRIMAIRES AROMATIQUES

Phényl-hydrazine.

L'auteur, après avoir constaté la décomposition des sels hydrazinosulfureux par l'acide chlorhydrique, a élaboré une méthode qui dispense d'employer l'acide nitreux gazeux, d'isoler les combinaisons sulfoconjuguées et qui permet de préparer des quantités quelconques des hydrazines avec peu de peine et de frais.

A un mélange refroidi avec de la glace, de 20 parties d'aniline, 80 parties d'eau et 50 parties d'acide chlorhydrique à 1.19, on ajoute lentement 25 parties de nitrite de potasse du commerce, puis on verse le liquide dans une dissolution refroidie contenant un excès de sulfite neutre de soude; une grande partie du diazobenzosulfite de soude se sépare à l'état de flocons cristallins. En refroidissant convenablement, on peut sans autres précautions, travailler avec 20 à 30 grammes d'aniline à la fois. On réunit plusieurs portions, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la réaction soit presque neutre, on acidule faiblement avec l'acide acétique, on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète, et on ajoute de la poussière de zinc jusqu'à ce que le liquide soit entièrement décoloré. On filtre ensuite à chaud la dissolution incolore, on l'évapore après addition d'acide chlorhydrique jusqu'à moitié de son volume, on ajoute un quart de volume d'acide chlorhydrique et l'on continue d'évaporer.

Lorsqu'un échantillon, après refroidissement, ne laisse plus déposer les croûtes solides de l'hydrazinosulfite de soude, mais les lamelles, molles et grasses au toucher, du chlorhydrate d'hydrazine, qui, décomposé par un alcali, abandonne à l'éther un corps réduisant la liqueur de Fehling, on laisse refroidir; on sépare les cristanx des eaux-mères et on évapore celles-ci jusqu'à seconde cristallisation, et ainsi de suite. On dissout les cristaux réunis dans l'eau, on sursature par la soude et l'on reprend par l'éther. Apres évaporation de celui-ci, on obtient un liquide huileux qui, à la distillation, passe presque entièrement entre 230 et 236 degrés. On enlève un peu d'ammoniaque formée par décomposition de produits non volatils en laissant le liquide pendant quelques heures au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide, et on obtient, par une seconde distillation, une grande quantité de phényl-hydrazine presque pure passant entre 231 et 235 degrés ; 900 grammes d'aniline ont ainsi fourni plus de 600 grammes de phényl-hydrazine pure.

La matière absolument pure bout à 233-234 degrés.

A la température ordinaire de l'été, la phényl-hydrazine est un liquide huileux, jaune pâle, d'une odeur particulière, légèrement aromatique; dans un mélange réfrigérant elle se solidifie rapidement, de même par un séjour prolongé dans un endroit frais; elle se présente alors sous forme de cristaux incolores, d'un éclat vitreux. Elle fond à 23-23°.5. Elle est peu soluble dans l'eau à froid, plus facilement à chaud, insoluble dans les alcalis concentrés et se mélange en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, etc.

La lumière ne l'altère pas, l'air la colore en rouge foncé par une oxydation superficielle. Ses sels se distinguent par leur stabilité et la facilité avec laquelle ils cristallisent.

Le chlorhydrate, $C^6H^5Az^2H^3 . HCl$, cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles soyeuses; il est très-soluble dans l'eau bouillante, moins soluble dans l'eau froide.

Le picrate, $C^6H^5Az^2H^3 . C^6H^2(AzO^2)^3OH$, se précipite sous forme d'aiguilles jaunes lorsqu'on mélange des dissolutions éthérées d'hydrazine et d'acide picrique. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

Le sulfate, $(C^6H^5Az^2H^3)^2H^2SO^4$, cristallise dans l'alcool étendu en lamelles soyeuses, incolores.

En dissolution acide, la phényl-hydrazine est très-stable vis-à-vis des réducteurs; les oxydants, au contraire, la détruisent complétement, avec dégagement abondant de gaz; en employant de l'acide nitrique, on obtient différents produits de substitution nitrés de la benzine et du phénol.

Les alcalis concentrés la décomposent à chaud, en formant des carbures d'hydrogène.

Dans ses réactions envers les chlorures acides, le sulfure de carbone, l'acide carbonique, l'acide nitreux, en tant qu'elles ont été étudiées, la phényl-hydrazine se comporte d'une part comme une amine basique; d'autre part, comme un corps du groupe indigotique, et c'est ce qui porte l'auteur à lui attrribuer la formule rationnelle $C^6H^5AzH . AzH^2$.

Action des chlorures acides sur la phényl-hydrazine.

La dibenzoyle-hydrazine se forme, ainsi qu'il a été rapporté plus haut, par l'action du chlorure de benzoyle sur l'hydrazinosulfite de potasse; on l'obtient bien plus facilement encore avec la base libre.

Le sulfochlorure de phényle réagit également sur la phényl-hydrazine en formant une combinaison analogue à la phényl-sulfamide et qui a pour formule $C^6H^5Az^2H^2 . SO^2 . C^6H^5$.

Pour la préparer on ajoute peu à peu 1 molécule de sulfo-chlorure de phényle $C^6H^5SO^2Cl$, à une solution éthérée de 2 molécules de phényl-hydrazine; on lave les cristaux qui se séparent à l'éther, puis, pour éliminer le chlorhydrate de phényl-hydrazine, on les fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau et on cristallise le résidu dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare sous forme d'aiguilles enchevêtrées.

Les chlorures d'acétyle et de phtalyle, ainsi que l'anhydride acétique, réagissent également avec énergie sur les bases hydraziniques. En employant 1 molécule de chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique et 2 molécules d'hydrazine, on obtient un dérivé monoacétylé, cristallisant dans l'eau bouillante en lamelles soyeuses et possédant la formule $C^6H^5Az^2H^2(C^2H^3O)$. On obtient le même dérivé en chauffant l'hydrazine avec une fois et demie à deux fois son poids d'acide acétique cristallisable. Le dérivé biacétylé n'a pas encore été préparé à l'état de pureté.

L'éther oxalique, chauffé à 110-120 degrés avec la phényl-hydrazine, la convertit en une masse cristalline de la formule :

$$\begin{array}{l} CO\,Az^2H^2 . C^6H^5 \\ | \\ CO\,.\,Az^2H^2C^6H^5 \end{array}$$

Le chlorure de picryle réagit instantanément en dissolution alcoolique en formant un corps cristallisant en lamelles rouges, brillantes, de la composition $C^6H^5Az^2H^2 . C^6H^2(AzO^2)^3$, probablement un dérivé trinitré de l'hydrazobenzol.

Action de l'acide nitreux.

L'acide nitreux gazeux décompose les hydrazines même en dissolution éthérée étendue, mais l'action du nitrite de potasse sur le chlorhydrate de phényl-hydrazine est assez nette. Si l'on ajoute à une dissolution refroidie de ce sel, dans 10 parties d'eau, du nitrite en excès, le liquide se trouble au bout de peu de temps et laisse déposer des flocons cristallins jaunes qui dissous dans l'éther et reprécipités par la ligroïne, se présentent sous forme de lamelles jaune pâle. Ce corps, qui a pour formule $C^6H^5Az^2H^2AzO$, se caractérise par ses réactions comme un dérivé nitrosé : il donne avec le phénol et l'acide sulfurique la réaction de M. Liebermann; chauffé, il dégage des vapeurs rouges; traité en dissolution alcoolique par le zinc et l'acide sulfurique, il fournit d'abondantes quantités d'aniline. A l'air, il se conserve

pendant quelque temps, mais en vase fermé il se décompose rapidement en formant un liquide brun foncé, d'une odeur pénétrante. L'action physiologique de ses vapeurs ressemble beaucoup à celle du nitrite d'amyle, mais la surpasse de beaucoup en intensité.

En solution aqueuse, la phényl-nitroso-hydrazine se décompose et fournit, par élimination des éléments de l'eau, la diazobenzolimide que M. Griess (1) a préparée en décomposant le perbromure de diazobenzol. Cette transformation a déjà lieu partiellement lors de la préparation du dérivé nitrosé; elle s'opère plus facilement encore à chaud, mais alors il est nécessaire de maintenir le liquide fortement alcalin pour éviter des décompositions ultérieures. Sur cette réaction se base un excellent procédé pour préparer la diazobenzolimide : on dissout le chlorhydrate de phényl-hydrazyne brut dans 10 fois son poids d'eau bouillante, on laisse refroidir, on ajoute un excès de nitrite de potasse; la diazobenzolimide se sépare à l'état d'huile brunâtre; pour achever la réaction, on chauffe au réfrigérant à reflux lentement à l'ébullition jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé, on reprend par l'éther et on purifie l'huile restant après l'évaporation de l'éther, par une ou deux distillations avec la vapeur d'eau. On obtient ainsi jusqu'à 50 pour 100 de l'aniline employée en diazobenzolimide.

La phényl-nitroso-hydrazine a pour formule rationnelle :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 . \underset{\substack{| \\ AzO}}{Az} . AzH^2 \end{array}$$

car sa réduction à l'état d'aniline et la différence de ses réactions avec les corps nitrosés de M. Baeyer (2) prouvent suffisamment que le groupe AzO est uni à l'azote; et, d'autre part, il est démontré, par les recherches de MM. Heintz (3), Geuther et Kreutzhage (4), Griess (5), etc., que l'acide nitreux ne donne un groupe nitrosé uni à l'azote qu'avec un groupe amide.

La décomposition de la phényl-nitroso-hydrazine en diazobenzolimide s'explique ainsi facilement et confirme pour cette dernière la formule que lui avait déjà attribué M. Kékulé (5).

$$\underbrace{C^6H^5 . \underset{\substack{| \\ Az}}{Az} . AzH^2}_{\text{Phényl-nitroso-hydrazine.}} = H^2O . + \underbrace{C^6H^5 \underset{\substack{| \\ Az//}}{Az} . Az}_{\text{Diazobenzolimide.}}$$

Action de l'acide carbonique.

Le gaz carbonique sec transforme la phényl-hydrazine en une masse cristalline blanche; on obtient ce corps plus facilement en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une émulsion à froid d'une partie de phényl-hydrazine dans 10 parties d'eau, filtrant rapidement le précipité, l'exprimant fortement entre du papier joseph et lavant à l'éther. Desséché dans le vide, il a la composition $(C^6H^5Az^2H^3)^2CO^2$.

Il est peu soluble dans l'eau froide et l'éther, très-soluble dans l'alcool, mais on ne peut plus le retirer de cette dernière dissolution. Les acides et l'eau chaude le décomposent facilement; à l'air, il attire avidement l'humidité en formant un liquide huileux rouge-brun; dans un courant d'acide carbonique, il se volatilise aisément; il réduit instantanément la liqueur de Fehling et possède une odeur assez intense, rappelant celle de la phényl-hydrazine.

Sa complète analogie avec le carbamate d'ammoniaque, en ce qui concerne son mode de formation et ses propriétés, permet de préjuger de sa constitution, qui est :

$$CO \left\{ \begin{array}{l} Az^2H^2 . C^6H^5 \\ OAz^2H^4C^6H^5 . \end{array} \right.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 65.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 809 et 963.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 316.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 151.
(5) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, 218.

Action du sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone réagit énergiquement sur la phényl-hydrazine en formant une combinaison cristallisée; pour modérer la réaction, il est nécessaire de diluer avec un excès de sulfure de carbone ou avec de l'éther. En employant 3 parties de sulfure pour 1 partie de la base, la réaction est très-nette. On ne peut recristalliser ce corps sans décomposition; pour le purifier, on le lave à plusieurs reprises à l'éther et on le dessèche soigneusement dans le vide. Il a pour formule $(C^6H^5Az^2H^3)^2CS^2$; il est l'analogue du sulfocarbamate d'ammoniaque; il se décompose lentement déjà à la température ordinaire en dégageant de l'hydrogène sulfuré; plus rapidement à 90 ou 100 degrés. Il se dissout facilement à chaud dans la potasse alcoolique sans coloration; l'acide sulfurique précipite de cette dissolution étendue d'eau des lamelles brillantes, blanches ou bleuâtres, et répondant à la formule :

$$C^6H^5Az^2H^3 . CS^2.$$

Cette matière a les caractères d'un acide; elle se dissout facilement et sans décomposition dans les alcalis; avec la phényl-hydrazine, elle régénère le sel décrit ci-dessus; on n'a cependant pas réussi à obtenir ses sels alcalins, et son sel de plomb n'offrit pas de composition constante.

La constitution de ce corps doit, d'après son analogie complète avec l'acide sulfocarbamique, être exprimée par la formule $C^6H^5 . Az^2H^2 . CS . SH$; l'auteur le désigne sous le nom d'acide *phénylsulfocarbazique*. Le sel ci-dessus est, en conséquence, le phénylsulfocarbazinate de phényl-hydrazine.

Comme l'acide sulfocarbamique, ce corps est très-instable et subit déjà une décomposition lente, mais continue, à la température ordinaire. Lorsqu'on le chauffe, il dégage d'abord du sulfure de carbone, puis de l'hydrogène sulfuré et enfin de l'ammoniaque. En interrompant l'action de la chaleur en ce moment, on pouvait retirer du résidu pâteux et vert sâle, en épuisant par l'alcool, un corps cristallisant en prismes durs, incolores, et répondant à la formule $(C^6H^5Az^2H^2)^2CS$, qui est identique avec celui qu'on obtient directement en soumettant le phénylsulfocarbazinate de phényl-hydrazine à l'action de la chaleur. Il est probable qu'une partie de l'acide sulfocarbazique se scinde d'abord en sulfure de carbone et phényl-hydrazine qui se combine avec une autre partie de l'acide, et le sel ainsi formé fournit enfin, par élimination de H^2S, le corps en question,

Naturellement on l'obtient d'une manière bien plus simple en partant directement du phénylsulfocarbazinate de phényl-hydrazine; on chauffe ce corps pendant un certain temps au bain d'huile à 80-90 degrés, jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré et commencement d'odeur d'ammoniaque. Le produit, bleu sale, est cristallisé dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare en prismes brillants incolores.

Sa composition est celle d'une hydrazine sulfurée, et sa formation entièrement analogue à celle des sulfurées aromatiques ordinaires; l'auteur la désigne sous le nom de *diphénylsulfocarbazide* (1). Cependant, dans certaines réactions, ce corps se distingue essentiellement des sulfurées ordinaires. Il est remarquable, par exemple, par son instabilité; chauffé au-dessus de 100 degrés, il fond d'une manière irrégulière, en dégageant des gaz et se colorant; de même il se décompose partiellement lorsqu'on le recristallise dans l'alcool; traité en disssolution alcoolique par l'oxyde de plomb, il n'est pas désulfuré; mais ce qui est intéressant surtout c'est sa manière de se comporter vis-à-vis des alcalis. Il se dissout facilement dans la potasse alcoolique ou aqueuse; le liquide se colore en rouge intense et, par addition d'acide, il laisse déposer non pas la matière primitive, mais une matière colorante en flocons noirs. Par dissolution dans le chloroforme à chaud et précipitation par l'alcool, on l'obtient en aiguilles microscopiques d'un noir bleuâtre, pour qui l'analyse donna la formule $C^{13}H^{12}Az^4S$.

Cette formule se distingue de celle de la diphénylsulfocarbazide par un moins de deux atomes d'hydrogène; cependant l'auteur est plutôt tenté de considérer la matière colorante comme formée par simple transposition moléculaire de la carbazide.

---

(1) L'auteur, pour simplifier la nomenclature des dérivés hydraziniques, désigne ceux qui dérivent d'une hydrazine par entrée d'un radical acide sous le nom générique d'*azides* au lieu d'*hydrazides*.

Ce corps est un véritable colorant; il se dissout dans les alcalis en rouge intense et teint la soie et la laine en rouge.

Sa dissolution dans le chloroforme se distingue par un dichroïsme magnifique; la dissolution, rouge foncé lorsqu'elle est concentrée, passe, quand on la dilue, tout à coup à un vert beau et intense. L'acide sulfurique dissout ce corps sans altération en se colorant; le brome en dissolution de chloroforme fournit des produits de substitution cristallisables. La poussière de zinc en dissolution alcaline le réduit facilement; la couleur passe au violet rougeâtre, puis disparaît. Après élimination du zinc, le liquide se recolore à l'air en violet et laisse déposer, lorsqu'on ajoute un acide, une nouvelle matière colorante en flocons rouges cristallins.

Dérivés uréiques de la phényl-hydrazine.

L'isocyanate d'éthyle donna, avec la phényl-hydrazine, l'éthyl-phényl-semicarbazide,

$$C^6H^5AzH . AzH . CO . AzH . C^6H^5,$$

qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes incolores; en évaporant une dissolution saturée à froid, on l'obtient en tables hexagonales.

Chauffée avec l'acide chlorhydrique fumant à 100 degrés ou portée à l'ébullition avec la potasse alcoolique, elle se scinde en acide carbonique, éthylamine et phényl-hydrazine.

En traitant une dissolution alcoolique de ce corps, additionnée d'acide chlorhydrique concentré par le nitrite de potassium en excès, et précipitant par l'eau, on obtient un dérivé nitrosé cristallisé en fines aiguilles jaune clair. Avec l'acide sulfurique et le phénol il donne la réaction de M. Liebermann. Il est peu stable; en vase fermé il se convertit en peu de temps en un liquide huileux rouge-brun; il fond à 86 degrés, avec décomposition partielle. Les alcalis le dissolvent à froid sans altération; à chaud ils le décomposent nettement en acide carbonique, éthylamine et diazobenzolimide. Sa formule brute est $C^9H^{12}Az^4O^3$; d'après ses décompositions, sa formule rationnelle sera :

$$\begin{array}{lll} C^6H^5Az & . & AzH \\ \quad | & & \;| \\ \quad AzO & & CO \\ & & \;| \\ & & AzH \; . \; C^2H^5. \end{array}$$

L'auteur a essayé d'obtenir, par réduction de ce corps, une base avec 3 atomes d'azote reliés entre eux, mais tous ses efforts dans ce sens ont été infructueux; toujours la semicarbazide fut simplement régénérée.

Par l'action du cyanate de potasse sur le chlorhydrate de phényl-hydrazine on obtient l'urée, $C^6H^5AzH . AzH . CO . AzH^2$, cristallisant dans l'eau bouillante en lamelles incolores.

Les alcalis la décomposent en acide carbonique, ammoniaque et phényl-hydrazine; le nitrite de potassium en dissolution alcoolique chlorhydrique donne un dérivé nitrosé cristallisant en lamelles incolores, qui se décompose par les alcalis en diazobenzolimide ammoniaque et acide carbonique, et qui, par les agents réducteurs, régénère également l'urée.

Ces deux urées ont donc l'analogie la plus complète.

Action des aldéhydes.

L'aldéhyde benzoïque se combine à la phényl-hydrazine avec fort dégagement de chaleur et élimination d'eau en formant une masse cristalline blanche de la formule

$$C^6H^5AzH . AzCH . C^6H^5.$$

Dans l'alcool, ce corps cristallise en prismes déliés, incolores, fusibles à 152°.5; il est distillable sans décomposition.

Sa formation s'explique d'après l'équation :

$$C^6H^5Az^2H^3 + C^6H^5COH = H^2O + C^6H^5Az^2H . CH . C^6H^5.$$

L'aldéhyde acétique réagit de la même manière. On obtient cette combinaison en ajoutant peu à peu de l'aldéhyde à une dissolution éthérée de la base. Après évaporation de l'éther il

reste un résidu huileux qui, par des lavages à l'eau, finit par se solidifier. Par cristallisation dans la ligroïne on l'obtient en petites lamelles incolores; il répond à la formule :

$$C^6H^5Az^2HAzCH . CH^3.$$

En présence des acides concentrés on obtient une matière toute différente, possédant les caractères d'une base faible et dérivant probablement de la précédente par condensation ultérieure avec l'aldéhyde; elle n'a pas été étudiée en détail.

Action du bromure d'éthyle.

L'action de l'iodure d'éthyle sur la phényl-hydrazine est très-vive, celle du bromure est plus nette. En chauffant des molécules égales des deux corps au réfrigérant à reflux, la réaction s'active en quelques heures et on obtient un produit cristallisé entièrement soluble dans l'eau. Décomposant par la soude caustique, on obtient une huile bouillant sans interruption entre 180 et 240 degrés, qu'on n'a pas réussi à scinder en ses composants et dans laquelle on n'a pu que déceler la présence d'une quantité considérable d'hydrazine inaltérée.

Dans le résidu aqueux, débarrassé préalablement par l'éther des bases en dissolution, on a trouvé une combinaison du type ammonium particulière qui se sépare en aiguilles lorsqu'on ajoute à la solution pas trop étendue de la soude caustique concentrée. Recristallisé dans dans l'alccool, ce corps se présente en beaux prismes incolores de la formule :

$$C^6H^5Az^2H^2(C^2H^5)(C^2H^5Br);$$

on peut donc le désigner sous le nom de *bromure de phényl-diéthyl-hydrazonium;* il présente, en effet, sous tous les rapports, les caractères des bases ammoniées; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, inaltérable par les alcalis et perd son brome facilement par l'oxyde et les sels d'argent.

Ce corps est intéressant en ce sens que sa composition prouve que dans les bases aromatiques de structure compliquée il peut y avoir formation d'ammonium avant que tous les atomes d'hydrogène liés à l'azote ne soient remplacés par des radicaux alcooliques. Le même fait a été observé par MM. E. et O. Fischer pour les dérivés alcooliques de la rosaniline (1).

Dans les ammoniaques substituées simples, au contraire, ainsi qu'il a été démontré par M. A.-W. Hofmann, la formation d'ammonium n'a lieu que lorsque tous les atomes d'hydrogène typiques, c'est-à-dire reliés à l'azote, ont été préalablement substitués.

Autre mode de formation de la phényl-hydrazine.

Malgré des tentatives réitérées, l'auteur n'a pas réussi à obtenir les hydrazines directement par réduction des sels des combinaisons diazoïques, mais il a observé que le diazoamidobenzol et le diéthyl-diazoamidobenzol donnent, avec la poussière de zinc et l'acide acétique en dissolution alcoolique, d'une manière parfaitement nette, la phényl-hydrazine et l'aniline ou la diéthylamine.

$$\underbrace{C^6H^5Az = Az - Az\left\{\begin{matrix} H \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + 4H = \underbrace{C^6H^5AzH . AzH^2}_{\text{Phényl-hydrazine.}} + \underbrace{C^6H^5AzH^2}_{\text{Aniline.}}$$

La formation d'une combinaison intermédiaire $C^6H^5AzH . AzH . AzH . C^6H^3$, analogue à l'acide hydrazinosulfureux, n'a point été observée.

Para-tolyl-hydrazine.

Avec l'aide de M. A. Hock, l'auteur a étudié ce corps et a trouvé qu'il se comporte d'une manière absolument analogue au dérivé phénylique. La para-tolyl-hydrazine fond à 61 degrés et bout entre 240 et 244 degrés en se décomposant en petite partie. On a préparé en outre le dérivé nitrosé, la diazotylimide, la combinaison avec le sulfure de carbone et la sulfurée.

(1) Comparez *Moniteur scientifique*, 1876, p. 1148.

Dans la série de la benzidine, l'auteur a préparé l'hydrazinosulfite de potassium

$$C^{12}H^{8}(Az^{2}H^{3}SO^{3}K) + 2H^{2}O$$

et le chlorhydrate de diphényldihydrazine :

$$C^{12}H^{8}(Az^{2}H^{3}.HCl)^{2};$$

il s'est assuré enfin par des réactions qualitatives, que chez les anilines substituées, bromées, nitrées, etc., la formation d'hydrazine a lieu aussi facilement que chez l'aniline.

HYDRAZINES AROMATIQUES SECONDAIRES

Éthyl-phényl-hydrazine.

Ce corps fut obtenu en réduisant l'éthyl-phényl-nitrosamine de M. Griess par la poussière de zinc en dissolution acide. Si l'on emploie l'étain, le zinc granulé ou le magnésium, on n'obtient jamais que de l'éthylaniline régénérée, ce qui avait déjà été observé, dans ce cas et dans d'autres analogues, par d'autres chimistes.

Pour préparer l'éthyl-phényl-nitrosamine, il est inutile de partir de l'éthylaniline pure; on transforme simplement en chlorhydrates les bases obtenues par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'aniline, et l'on ajoute, en refroidissant avec soin, du nitrite de potasse, jusqu'à ce que la couleur devienne sensiblement jaune, l'aniline, dans ces circonstances, est transformée en chlorure de diazobenzol, la diéthylaniline en chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline, qui, l'un et l'autre, restent en solution; l'éthylaniline enfin fournit la nitrosamine, qui se sépare immédiatement sous forme d'une huile jaunâtre. En épuisant le liquide à l'éther et distillant après l'évaporation de celui-ci avec la vapeur d'eau, on l'obtient à l'état de pureté.

Pour obtenir l'hydrazine on ajoute un excès de poussière de zinc à la dissolution alcoolique de la nitrosamine, puis en chauffant doucement de petites quantités d'acide acétique cristallisable jusqu'à ce qu'un échantillon filtré ne se trouble plus par addition d'eau. On filtre alors de la poussière de zinc, on évapore l'alcool, on sursature avec la potasse et on extrait l'huile par l'éther. Après évaporation de l'éther et addition d'acide chlorhydrique, on obtient un sel cristallin coloré en brun, qui se dissout dans la benzine bouillante en laissant quelques impuretés goudronneuses. La dissolution refroidie laissa déposer des lamelles brillantes un peu bleuâtres, qui furent purifiées de nouveau par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'éther. L'analyse conduisit à la formule $C^{6}H^{5}Az.C^{7}H^{5}.AzH^{2}.HCl$.

La constitution de l'éthyl-phényl-hydrazine se déduit de sa synthèse; la nitrosamine étant :

$$C^{6}H^{5}Az\left\{\begin{array}{l}C^{2}H^{5}\\ AzO\end{array}\right.$$

elle ne peut être que

$$C^{6}H^{5}-Az\left\{\begin{array}{l}C^{2}H^{5}\\ AzH^{2}\end{array}\right.$$

La base libre est une huile distillant sans décomposition; elle ne réduit la liqueur de Fehling qu'à chaud.

Diphényl-hydrazine.

Parmi les hydrazines secondaires, la diphényl-hydrazine correspondant à la diphényl-nitrosamine présentait un intérêt tout particulier à cause de son isomérie avec l'hydrazobenzol $\begin{array}{l}C^{6}H^{5}AzH\\ \quad\quad\ \ |\\ C^{6}H^{5}AzH\end{array}$ qu'on peut considérer comme une diphényl-hydrazine symétrique.

L'auteur l'a préparée de la même manière que la précédente.

Pour préparer la diphényl-nitrosamine, découverte récemment par M. Witt (1), on opère, d'après l'auteur, de la manière suivante :

A une dissolution de 40 grammes de diphénylamine du commerce dans 200 grammes

(1) *Moniteur scientifique*, 1876, p. 261.

d'alcool et 30 grammes d'acide chlorhydrique à 1.19, on ajoute, en refroidissant avec soin, 25 grammes de nitrite de potasse du commerce (à 90 pour 100) dissous dans un poids égal d'eau. Le liquide se colore d'abord en vert intense, puis en brun vers la fin de l'opération et laisse déposer, à côté de chlorure de potassium, une grande quantité de nitrosamine en lamelles cristallines; en ajoutant 30-40 grammes d'eau et refroidissant fortement, on précipite ce qui reste de nitrosamine, tandis que des produits secondaires huileux restent en dissolution.

En filtrant et lavant avec une petite quantité d'alcool on obtient une masse cristalline jaune clair qu'on débarrasse, par des lavages à l'eau, du chlorure de potassium, et qui constitue alors la nitrosamine presque pure; on achève de la purifier par cristallisation dans la ligroïne, dans laquelle elle est très-soluble à chaud et très-peu à froid.

Le rendement était en moyenne 85 pour 100 du théorique.

Pour réduire la nitrosamine, on la dissout dans 5 fois son poids d'alcool, on ajoute de la poussière de zinc en excès, puis de l'acide acétique cristallisable par petites parties. La réaction est vive et accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable; elle est achevée quand un échantillon filtré ne donne plus, avec l'acide chlorhydrique concentré, la coloration vert bleuâtre caractéristique pour la nitrosamine. On filtre alors, on concentre le liquide au quart de son volume, on ajoute un volume égal d'eau, puis, en ayant soin de refroidir, un grand excès d'acide chlorhydrique concentré. La plus grande partie du chlorhydrate de diphényl-hydrazine se sépare en aiguilles fines légèrement bleuâtres; il est toujours accompagné d'une certaine quantité de diphénylamine, dont on ne peut guère éviter la régénération pendant la réduction; pour l'en débarrasser on le dissout dans l'acide chlorhydrique très-étendu à chaud, qui laisse la diphénylamine insoluble à l'état d'huile.

L'analyse confirma la formule prévue : $(C^6H^5)^2Az - AzH^2HCl$.

La base libre est une huile jaunâtre qui ne se solidifie même pas dans un mélange réfrigérant; elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme; à la distillation sous la pression ordinaire, elle se décompose partiellement en ammoniaque, diphénylamine et matières résineuses non volatiles. Vis-à-vis de la liqueur de Fehling et des oxydants, elle montre plus de stabilité que les dérivés correspondants de la série grasse.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération avec coloration bleue.

Le *nitrate* et le *sulfate* $\left[(C^6H^5)^2Az^2H^2\right]^2H^2SO^4$ cristallisent en fines aiguilles blanches qui, à l'air et la lumière, prennent rapidement une teinte bleuâtre.

La synthèse de la diphényl-hydrazine ne laisse pas de doute sur sa constitution; c'est un produit de substitution dissymétrique du groupe $AzH^2 - AzAz^2$, c'est-à-dire

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Az - AzH^2$$

Cette formule explique toutes ses réactions et rend compte, d'une manière bien simple, de ses relations avec son isomère, l'hydrobenzol $\left\{\begin{matrix}C^6H^5AzH\\ |\\ C^6H^5AzH\end{matrix}\right.$. Cette isomérie est du même genre que celle des combinaisons de l'éthylène et de l'éthylidène.

La diphényl-hydrazine forme des sels stables; une transposition moléculaire en benzidine, comme on l'observe chez l'hydrazobenzol, ne fut jamais constatée.

Tandis que l'hydrazobenzol sous l'action des oxydants régénère facilement l'azobenzol, la diphényl-hydrazine fournit, dans ces circonstances, des matières colorantes azotées d'un violet-bleu ou rouge et de composition complexe.

A la distillation la diphényl-hydrazine se décompose partiellement en diphénylamine et ammoniaque, tandis que l'hydrazobenzol se scinde nettement en aniline et azobenzol.

Des produits de substitution de l'hydrazobenzol, dans lesquels l'hydrogène uni à l'azote serait remplacé, ne sont pas connus, sans doute parce que leur préparation a offert des difficultés; ceux de la diphényl-hydrazine s'obtiennent avec la plus grande facilité. Par l'action du chlorure de benzoyle en solution éthérée on obtient un dérivé monobenzoylique de la

formule $(C^6H^5)^2Az^2H.CO.C^6H^5$; avec l'aldéhyde benzoïque on obtient la combinaison $(C^6H^5)^2Az^2CH.C^6H^5$, dans laquelle tous les atomes d'hydrogène du groupe hydrazinique sont remplacés par des radicaux alcooliques.

Ce qui distingue surtout les deux combinaisons est l'action toute différente que l'acide nitreux exerce sur elles.

L'hydrazobenzol, d'après M. Baeyer, fournit un dérivé nitrosé très-instable, mais présentant tous les caractères ordinaires de ces corps.

Au contraire, lorsqu'on traite une dissolution étendue et refroidie de diphényl-hydrazine par le nitrite de potassium, on n'obtient que de la diphényl-nitrosamine régénérée et du protoxyde d'azote, d'après l'équation empirique :

$$\underbrace{(C^6H^5)^2Az^2H^2}_{\text{Diphnéyl-hydrazine.}} + 2\,HAzO^2 = \underbrace{(C^6H^5)^2Az.AzO}_{\text{Diphényl-nitrosamine.}} + Az^2O + 2\,H^2O.$$

La réaction peut s'expliquer de deux manières : ou bien l'acide nitreux oxyde simplement la diphényl-hydrazine, ou bien il se régénère d'abord de la diphénylamine qui, par l'excès d'acide nitreux, est transformée en nitrosamine

$$(C^6H^5)^2Az^2H^2 + HAzO^2 = (C^6H^5)AzH + Az^2O + H^2O$$

L'auteur donne, provisoirement, la préférence à la première hypothèse, surtout parce que la formation de nitrosamine n'a lieu avec aucun autre oxydant.

HYDRAZINES DE LA SÉRIE GRASSE

Hydrazines primaires. — Éthyl-hydrazine.

Les hydrazines de la série grasse offraient un intérêt d'autant plus grand que les combinaisons diazoïques, dont ils sont les produits de réduction, n'y sont point connues.

Pour préparer un membre monosubstitué de ce groupe, l'auteur est parti de la diéthylurée qui d'une part comme amine secondaire devait fournir un dérivé nitrosé et qui, d'autre part, à cause de sa facile décomposition, offrait l'espoir de laisser remplacer sans difficulté le groupe carbamique par l'hydrogène.

M. von Zotta (1), par l'action du nitrite de potasse sur le nitrate de la diéthylurée, a obtenu un corps huileux explosible, auquel, d'après ses produits de décomposition, il attribue la formule de constitution

$$\left.\begin{array}{c} C^2H^5Az \\ | \\ CO \\ | \\ C^2H^5Az \end{array}\right> AzOH.$$

L'auteur a confirmé, par l'analyse, la composition empirique de ce corps, qu'il a préparé d'après le procédé de M. von Zotta, ainsi que par l'action de l'acide nitreux gazeux sur une solution éthérée de diéthylurée; mais il le considère comme un dérivé nitrosé de la diéthylurée.

$$\begin{array}{l} C^2H^5Az - AzO \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CO \\ \quad\;\; | \\ C^2H^5Az.H \end{array}$$

La facile décomposition de ce corps, même à froid, avec dégagement des oxydes d'azote, la formation des matières colorantes de M. Liebermann avec les phénols et l'acide sulfurique, enfin la formation d'une base hydrazinique par réduction, apportent des arguments irréfutables à l'appui de cette manière de voir.

La réduction fut opérée en dissolution alcoolique par la poussière de zinc et l'acide acétique; il est bon de ne pas dépasser la température de 20 à 25 degrés.

---

(1) *Annales de Liebig*, t. CLXXIX, p. 101.

La réaction est terminée quand un échantillon filtré ne se trouble plus par addition d'eau et d'acide chlorhydrique.

On filtre alors de la poussière de zinc, on évapore l'alcool, on ajoute, en refroidissant, de la potasse concentrée et on extrait l'hydrazine par l'éther. Après l'évaporation de celui-ci reste une huile montrant toutes les réactions des hydrazines bisubstituées; elle a la réaction alcaline, réduit la liqueur de Fehling et le chlorure de platine en dissolution alcaline à chaud seulement; elle n'a pas été obtenue cristallisée, mais elle fournit des sels bien cristallisés, qui ont servi à fixer sa formule

$$\begin{array}{c} C^2H^5.Az - AzH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^5.AzH \end{array}$$

Le *chlorhydrate* s'obtient à l'état de pureté en additionnant la dissolution alcoolique de la base d'acide chlorhydrique fumant et précipitant par l'éther. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, moins soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; la chaleur le décompose.

Le *chloroplatinate* s'obtient d'une manière analogue en précipitant par l'éther la dissolution alcoolique du chlorhydrate additionnée de chlorure de platine.

Il cristallise en belles aiguilles jaunes et possède la composition $(C^5H^{14}Az^3OCl)^2 = PtCl^4$.

La base libre, la diéthyl-hydrazine-urée, forme un liquide sirupeux incolore, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, inattaquable par l'eau bouillante et se décomposant à la chaleur presque sans carbonisation. Les alcalis la décomposent facilement à chaud, d'une manière analogue à l'urée ordinaire, en acide carbonique, éthylamine et éthyl-hydrazine; cette dernière semble cependant subir elle-même une décomposition partielle, de sorte que pour la préparer il vaut mieux employer l'acide chlorhydrique concentré, qui agit de la même manière et qui permet en même temps de séparer facilement l'éthylamine de l'hydrazine.

A cet effet, on chauffe 1 partie d'urée avec 3 à 4 parties d'acide à 1.19 pendant quelques heures au bain-marie en tube scellé. Le chlorhydrate d'éthyl-hydrazine étant peu soluble dans l'acide chlorhydrique, on enlève facilement toute l'éthylamine par des lavages avec cet acide. Desséché dans le vide, il a la formule $C^2H^5.Az^2H^3.(HCl)^2$; il se forme d'après l'équation :

$$\underbrace{\begin{array}{l} C^2H^5Az - AzH^2 \\ \quad | \\ \quad CO \\ \quad | \\ C^2H^5AzH \end{array}}_{\text{Éthyl-hydrazine-urée.}} + H^2O + 3HCl = CO^2 + \underbrace{C^2H^5AzH^2.HCl}_{\text{Chlorhydrate d'éthylamine.}} + \underbrace{C^2H^5AzH.AzH^2.(HCl)^2}_{\text{Bichlorhydrate d'éthyl-hydrazine.}}$$

L'éthyl-hydrazine est en conséquence une base biacide, cependant la seconde molécule d'acide chlorhydrique n'y est liée que d'une manière très-peu stable. Chauffé au bain-marie, le sel perd déjà une partie de son acide et se transforme en acide cristallisant bien plus difficilement, déliquescent, très-semblable dans ses propriétés aux sels de la diéthyl- et de la diméthyl-hydrazine, et constituant probablement le monochlorhydrate.

La base libre n'a pas encore été préparée à l'état de pureté; elle est volatile sans décomposition, soluble dans l'eau et l'alcool, douée d'une forte odeur ammoniacale et semblable dans toutes ses réactions typiques à la phényl-hydrazine.

L'auteur a obtenu également l'éthyl-hydrazine en partant de l'éthyl-phényl-urée, préparant le dérivé nitrosé, le réduisant et le décomposant enfin par l'acide chlorhydrique, qui le scinde en éthyl-hydrazine et chlorhydrate d'aniline.

Hydrazines secondaires. — Diméthyl-hydrazine.

Cette base fut obtenue par réduction de la diméthyl-nitrosamine en solution aqueuse par la poussière de zinc et l'acide acétique, en faisant bouillir au réfrigérant à reflux jusqu'à disparition complète de l'odeur de la nitrosamine.

La nitrosamine, qui n'était pas encore connue, fut préparée en chauffant doucement une

solution faiblement acide et très-concentrée de diméthylamine avec du nitrite de potasse en excès. Vers 60 à 70 degrés, la réaction a lieu sans dégagement de gaz, et une grande partie de la nitrosamine se sépare à l'état d'huile jaunâtre sur la couche aqueuse. On retire le reste en distillant avec la vapeur d'eau et ajoutant au distillat du nitrite de potasse solide. Desséchant sur le chlorure de calcium et rectifiant, on obtient la nitrosamine à l'état de pureté.

La réduction achevée, on sursature avec la potasse, on chauffe et on reçoit les vapeurs dans l'acide chlorhydrique. Il passe d'abord un peu d'ammoniaque et de diméthylamine, puis l'hydrazine, qu'on trouva, après évaporation de la dissolution, à l'état de chlorhydrate sirupeux, coloré légèrement en jaune. En le reprenant plusieurs fois par l'alcool et laissant évaporer ensuite à froid, on l'obtient sous forme d'une masse cristalline radiée très-hygrométrique.

Pour l'analyse, on prépare le chloroplatinate en ajoutant du chlorure de platine en excès à une dissolution alcoolique du chlorhydrate; on l'obtient à l'état de précipité cristallin jaune clair, de la composition $\left[(CH^3)^2Az - AzH^2 . HCl\right]^2 + PtCl^4$. Il est très-soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, point du tout dans l'éther; chauffé en dissolution alcaline, il réduit le platine avec dégagement de gaz.

La base libre est un liquide volatil d'odeur ammoniacale, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels halogénés sont volatils sans décomposition; elle réduit la liqueur de Fehling; envers les oxydants elle est plus résistante que les hydrazines primaires aromatiques.

La *diéthyl-hydrazine*, dont on se contenta de constater l'existence et les principales réactions, est entièrement analogue à la précédente.

Constitution des hydrazines.

La constitution des hydrazines secondaires dérivant des nitrosamines, ainsi que de l'éthylhydrazine, ne peut être sujette à aucun doute; ce sont bien des produits de substitution de la diamide $\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$. Quant à la phényl-hydrazine, on n'a pu apporter la preuve directe de sa constitution, la mono et diphényl-urée ne donnant point de dérivé nitrosé; mais, d'après son analogie complète avec les autres hydrazines, on est conduit à admettre pour elle une structure similaire, et à lui attribuer la formule $C^6H^5 - AzH - AzH^2$.

Dans ce cas on devra, pour la constitution du diazobenzol, donner la préférence à la formule de M. Kékulé $C^6H^5Az = Az - OH$, sur celle de M. Strecker

$$\begin{matrix} C^6H^5 - & Az & - OH \\ & ||| & \\ & Az & \end{matrix}$$

la formation de l'hydrazine par réduction s'expliquant très-bien avec la première, et point du tout avec la seconde.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 589, 1005, t. IX, p. 880 [PHÉNYL ET TOLYL-HYDRAZINE]; t. VIII, p. 1641 [ÉTHYL-PHÉNYL-HYDRAZINE]; t. IX, p. 1840 [DIPHÉNYL-HYDRAZINE]; t. IX, p. 111 [ÉTHYL-HYDRAZINE], et t. VIII, p. 1587 [DIMÉTHYL-HYDRAZINE].)

Relations entre la constitution chimique et le pouvoir colorant des corps aromatiques.

Par M. OTTO N. WITT.

Jusqu'à présent on ne connaît que d'une manière bien incomplète la cause du pouvoir colorant des nombreuses matières colorantes dont la chimie des composés aromatiques a enrichi la science dans ces dernières années. Cela vient certainement en grande partie de ce que les premières matières colorantes connues étaient d'une composition très-complexe et que leur constitution chimique ne fut pas connue dès l'abord. L'auteur, en prenant pour

exemples les corps colorants de la composition la plus simple et de constitution connue, cherche à éclaircir les relations existant entre leur constitution chimique et leur pouvoir colorant.

La benzine C^6H^6 n'est pas une matière colorante; ce sont donc les chaînes latérales qui, dans ses dérivés colorants, déterminent ce caractère, et ce doit être particulièrement un des trois groupes AzO^2, AzH^2 et OH, qu'on retrouve dans la plupart de ces corps. Combinés deux à deux, ces groupes donnent naissance aux six corps suivants :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right.;\quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right.;\quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzO^2\\OH\end{matrix}\right.;\quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.;\quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\end{matrix}\right.;\quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right..$$

Le second et le troisième de ces six corps sont seuls des matières colorantes ; on voit donc que c'est la réunion du groupe AzO^2 avec le groupe AzH^2 ou OH, groupe salifiable, qui détermine le pouvoir colorant ; le groupe AzO^2 seul ne suffit pas ; il en faut un second susceptible de former des sels. En effet, si on enlève à AzH^2 sa basicité en l'acétylant, à OH son acidité en le méthylant, le corps repasse à l'état incolore.

Les acétanilides et les anisols nitrés sont des corps incolores.

En méthylant, au contraire, la nitraniline, on ne lui enlève ni sa basicité ni son pouvoir colorant. S'appuyant sur ces faits, l'auteur énonce la proposition suivante, qui se trouve aussi être exacte pour les matières colorantes de composition plus complexe.

I. — *Le pouvoir colorant d'un corps aromatique est déterminé par la présence simultanée d'un groupe susceptible d'engendrer une couleur et d'un groupe salifiable.*

L'auteur désigne le premier sous le nom de *chromophore*, tandis qu'il donne le nom de *chromogène* à un corps qui contient un chromophore et qui n'a besoin que d'un groupe salifiable pour devenir une matière colorante. Ainsi AzO^2 est le chromophore de la nitraniline et du nitrophénol, la nitrobenzine est le chromogène de ces deux corps. A la nitraniline se rattachent les dérivés nitrés de la diphénylamine. Ce sont tous des corps acides, et leur pouvoir colorant augmente avec leur acidité à mesure qu'on y introduit plus de groupes AzO^2. L'héxanitrodiphénylamine de M. Gnehm est une matière colorante belle et riche.

L'auteur passe ensuite à l'azobenzol et à l'anthraquinone, qui contiennent deux noyaux benzoliques dans leur molécule. L'azobenzol, quoique coloré en jaune foncé, n'est pas une matière colorante; la phénylène-diamine ne l'est pas non plus. Mais qu'on combine les propriétés de l'un et de l'autre en introduisant dans le noyau benzolique en même temps le chromophore — Az = Az — et un groupe basique ou acide, on obtiendra immédiatement une série de matières colorantes des plus belles. L'amido et l'oxy-azobenzol sont des matières colorantes des plus belles. L'amido et l'oxy-azobenzol sont des colorants puissants; et le triamidoazobenzol constitue la partie essentielle du brun de Manchester, découvert par MM. Griess et Caro. Un second corps contenu dans ce colorant répond probablement à la formule :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}Az = Az.C^6H^3(AzH^2)^2\\Az = Az.C^6H^3(AzH^2)^2\end{matrix}\right.$$

L'auteur a préparé le dérivé hydroxylé correspondant :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}Az = Az.C^6H^3(OH)^2\\Az = Az.C^6H^3(OH)^2\end{matrix}\right.$$

et s'est convaincu que c'est un brun d'une nuance très-semblable à l'autre.

Dans l'étude des matières dérivées de l'azobenzol on est conduit à une remarque qui dans les corps mentionnés précédemment s'imposait aussi déjà, bien que d'une manière moins apparente.

II. — *Le chromophore manifeste son influence colorante dans les combinaisons salines des matières colorantes à un plus haut degré que dans les corps libres.*

La nitraniline, le nitrophénol et l'acide picrique, à l'état de pureté, sont d'un jaune assez

pâle. Leurs sels sont de couleur orange foncé, souvent même rouge (phénols chloronitrés); l'amido et l'oxyazobenzol sont jaunes, les dissolutions de leurs sels sont orangées ou pourprées. Les sels de l'amidoazobenzol à l'état solide ont même un éclat mordoré. Plus une matière colorante est de degré élevé, plus elle obéit à cette loi; ainsi la rosaniline est incolore.

La proposition I trouve encore une confirmation dans l'azonitro-éthyl-phényl

$$\begin{matrix} AzC^6H^5 \\ \| \\ Az.CH^3.CH^2AzO^2 \end{matrix}$$

de M. Meyer et l'azonitrométhylphényl $\left\{ \begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az.CH^2AzO^2 \end{matrix} \right.$ de M. P. Friese, qui sont de puissantes matières colorantes jaunes, parce que la présence du groupe AzO^2, dans l'éthyle et le méthyle rend un des atomes d'hydrogène de ces radicaux remplaçable par des métaux. Le nitroazobenzol $\left\{ \begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az.C^6H^4AzO^2 \end{matrix} \right.$, qui ne possède pas d'atome d'hydrogène jouissant de cette propriété, n'est pas un colorant; les diphénylamines nitrées au rebours, dans lesquelles le troisième atome d'hydrogène uni à l'azote est remplaçable par des métaux, sont de beaux colorants.

Ce ne sont pas seulement ces groupes azotés qui peuvent faire fonction de chromophore; les dérivés de l'anthraquinone démontrent que ce pouvoir peut appartenir aussi à des groupes carbonés. Ni l'anthraquinone, ni la dioxyanthracène, ne sont des colorants, mais l'alizarine qui réunit les caractéristiques de ces deux corps, le dérivé dihydroxylé du chromogène anthraquinone, est une matière colorante. Le groupe $(CO)''$, deux fois présent dans la molécule, est donc le chromophore de l'alizarine et de la diamidoanthraquinone qui lui correspond. Acétylés ces corps perdent leur pouvoir colorant, ce qui concorde avec la proposition I. Si l'on augmente le caractère salifiable de l'alizarine, en y introduisant un nouveau groupe OH, un groupe AzO^2 ou AzH^2, on augmentera aussi son pouvoir colorant. La proposition II trouve aussi son application dans l'alizarine. L'alizarine libre est orange pâle, de même ses dissolutions. Les dissolutions de ses sels, au contraire, sont d'un violet bleu foncé ou rouges, et les sels à l'état solide sont noirâtres et doués d'éclat métallique.

L'auteur fait aussi remarquer que l'alizarine, la quinizarine, la xanthopurpurine et la purpurine ont un ou plusieurs groupe OH dans la position ortho ou voisine, vis-à-vis du groupe chromophore COCO, et que, dans la formation de la rosaniline, la position voisine de CH^3 et AzH^2 de la pseudotoluidine paraît aussi avoir de l'influence sur la formation de la couleur; en effet, l'aniline et la paratoluidine ne fournissent pas de rouge.

Viennent ensuite les matières colorantes de M. Baeyer.

Le chromogène de la fluorescéine n'est pas encore décrit; ce doit être un corps incolore.

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO - C^6H^4 \\ CO - C^6H^4 \end{matrix} \right. > O$$

le fluorescéogène, identique ou isomère avec le phénol-phtaléine-anhydride, mentionné par M. Baeyer.

Son chromophore est double, comme chez l'anthraquinone; c'est d'une part le groupe anhydrique O'', d'autre part le radical phtalyle. La fluorescéine peut être considérée comme un dioxyfluorescéogène. Le phtalyle seul ne suffit pas comme chromophore; la phénol-phtaléine est, à la vérité, rouge en dissolution alcaline, mais elle n'est pas une matière colorante. La fluorescéine, acide très-faible, est un colorant très-instable; si l'on augmente ses propriétés acides en introduisant des groupes nitro ou halogènes, on obtient des matières colorantes très-belles et passablement solides.

On observe de même, chez les diphénylamines nitrées, les dérivés de l'anthraquinone et les matières colorantes azoïques, une augmentation de pouvoir colorant à mesure que l'acidité de ces corps augmente.

L'auteur a déduit de ces faits une nouvell proposition :

III. — *De deux matières colorantes de constitution semblable, c'est celle qui forme les sels les plus stables qui aura le pouvoir colorant le plus puissant.*

Enfin il fait remarquer que la plupart des matières colorantes doivent leur pouvoir salifiable à la présence du groupe AzH^2 ou OH, et il conclut que chaque chromogène est susceptible de fournir deux colorants. Les colorants se groupent, en conséquence par couples, et il est remarquable que deux colorants correspondants sont généralement de nuance semblable.

Ainsi on a :

Le nitrophénol................. La nitraniline.................	jaune clair.
L'acide picrique................ La trinitraniline...............	jaune plus foncé.
L'oxyazobenzol................. L'amidoazobenzol...............	jaune.
Le trioxyazobenzol.............	inconnu.
Le triamidoazobenzol..........	brun.
Le tétroxytétrazotriphényl...... Le tétramidotétrazotriphényl...	brun.
L'alizarine..................... La diamidoanthraquinone......	rouge et violet.
Le dioxyfluoresceogène........	jaune.
Le diamidofluoresceogène.......	inconnu.
L'acide rosolique.............. La rosaniline..................	rouge.

Cette théorie permet de prévoir des matières colorantes nouvelles et même de prédire à l'avance leur nuance.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 522.)

Sur les phtaléines des bases aromatiques tertiaires.

Par M. Otto Fischer.

M. Michler a démontré que la diméthylaniline, par l'action du chlorure de carbonyle $COCl^2$, peut donner naissance à deux corps :

$$\begin{array}{l} CO.Cl \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array}$$

c'est-à-dire que le résidu du chlorure organique est susceptible d'agir par substitution sur le noyau benzolique; l'auteur a démontré que le résidu phtalique $\left(C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right. \right)''$ peut également y entrer, en formant la phtaléine de la diméthylaniline, analogue comme constitution à la phtaléine du phénol :

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO.C^6H^4OH \\ CO.C^6H^4OH \end{array} \right.}_{\text{Phtaléine du phénol.}} \qquad \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO\,C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ CO\,C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array} \right.}_{\text{Phtaléine de la diméthylaniline.}}$$

On peut préparer ce corps en chauffant la diméthylaniline et l'anhydride phtalique avec des corps déshydratants, tels que l'anhydride phosphorique ou le chorure de zinc, mais il est plus avantageux d'employer le chlorure de phtalyle.

En ajoutant le chlorure de phtalyle à la diméthylaniline, le mélange s'échauffe fortement et se colore en brun foncé. Si l'on continue à chauffer pendant quelque temps, la coloration passe au jaune verdâtre, la masse se boursoufle fortement, s'épaissit et finit par se colorer en beau vert foncé. L'addition d'une petite quantité de poussière de zinc facilite la réaction. Dès que le boursouflement se manifeste, on ajoute de l'eau pour ne point dépasser la réaction, ce qui se manifeste par le passage de la couleur du vert au violet. On chasse ensuite la dimé-

thylaniline en excès avec la vapeur d'eau et on obtient pour résidu une masse semi-fluide qui, par le refroidissement, se solidifie sous forme d'une résine cassante à reflet rougeâtre et qui, pulvérisée, paraît vert foncé.

Ce corps est facilement soluble dans l'alcool, le méthylène, le chloroforme et l'acide acétique avec une belle coloration verte, peu soluble dans l'eau en vert également, presque insoluble dans l'éther; il possède toutes les propriétés d'une matière colorante.

Pour purifier la matière brute, on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'éther, puis on la dissout dans peu d'alcool et on ajoute de l'eau. Le colorant se précipite alors sous forme cristalline; pour l'analyse, on le recristallise dans le chloroforme. Sa composition répond à la formule $C^{24}H^{25}O^2Az^2Cl$; c'est le chlorhydrate d'une base $C^{24}H^{24}O^2Az^2$, la phtaléine de la diméthylaniline et sa formation s'explique par l'équation :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de phtalyle.}} + \underbrace{2C^6H^5Az(CH^3)^2}_{\text{Diméthylaniline.}} = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}COC^6H^4Az(CH^3)^2\\COC^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}\right\}, HCl}_{\text{Chlorhydrate de diméthylaniline-phtaléine.}} + HCl$$

La base est précipitée de son chlorhydrate par les alcalis sous forme de grains incolores qui se recolorent en vert quand on les dessèche.

Additionné d'acide chlorhydrique, le monochlorhydrate se dissout en rouge jaunâtre en formant le dichlorhydrate :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}COC^6H^4Az(CH^3)^2HCl\\COC^6H^4Az(CH^3)^2HCl\end{matrix}\right.$$

On obtient ce sel à l'état de pureté en faisant passer du gaz chlorhydrique sec dans la dissolution éthérée de la base bien desséchée; il se présente alors sous forme d'un précipité rouge jaunâtre cristallin très-hygrométrique. Ce sel est instable; chauffé au bain-marie, il se transforme déjà en monochlorhydrate vert.

La base peut former deux séries de sels correspondant à ces deux chlorhydrates :

Le *chloroplatinate vert* $2\left[C^6H^9\left\{\begin{matrix}COC^6H^4Az(CH^3)^2\\COC^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}\right\}HCl\right] + PtCl^4$ s'obtient sous forme de précipité cristalin vert bleuâtre si l'on ajoute du chlorure de platine alcoolique à une dissolution alcoolique du chlorhydrate vert. On peut le laver à l'alcool et l'éther, mais il se dissout facilement dans l'eau.

Le *chloroplatinate rouge jaunâtre* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}COC^6H^4Az(CH^3)^2HCl\\CHC^6H^4Az(CH^3)^2HCl\end{matrix}\right\} + PtCl^4$ s'obtient en ajoutant une dissolution du monochlorhydrate dans l'acide chlorhydrique concentré à du chlorure de platine alcoolique. Ce sel est également peu soluble dans l'alcool et l'éther, et très-soluble dans l'eau.

Le *picrate vert* $C^{24}H^{24}Az^2O^2 + C^6H^2(AzO^2)OH$ se précipite par l'addition d'une dissolution alcoolique d'acide picrique à une dissolution aloolique du monochlorhydrate.

Le *picrate jaune* $C^{24}H^{24}Az^2O^2 + 2C^6H^2(AzO^2)^3OH$ se forme en ajoutant le bichlorhydrate à une solution aqueuse d'acide picrique.

On peut préparer d'une manière analogue les autres sels.

Comme la phénol-phtaléine, la diméthylaniline-phtaléine additionne facilement deux atomes d'hydrogène lorsqu'on la traite en dissolution acide par la poussière de zinc. La soude précipite d'une telle dissolution une base formant des sels incolores qui, par oxydation, repassent facilement au vert.

La formule de la base réduite est, d'après l'analyse du chloroplatinate, la suivante :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C(OH)H\,C^6H^4Az(CH^3)^2\\CO\qquad C^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

L'auteur poursuit ses recherches et étudiera l'action du chlorure de phtalyle sur l'azobenzol, le benzonitrile et autres corps.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1753.)

CONFÉRENCE SCIENTIFIQUE DE M. J. TYNDALL, A GLASCOW

SUR

LA FERMENTATION ET SES RAPPORTS AVEC LES PHÉNOMÈNES MORBIDES

La *Revue scientifique* du 17 février dernier a publié *in extenso* cette conférence dont nous croyons ne devoir prendre que la fin ou la seconde partie, la première partie étant tout entière consacrée à un sujet que nous avons très-souvent traité et qui paraîtrait une redite à nos précédents articles, nous voulons parler des phénomènes de fermentation et des conditions de conservation des fruits, de la bière et autres liquides alimentaires,[1] comme le lait, etc. Nous empruntons donc seulement à la *Revue scientifique* la traduction très-fidèle qu'elle a donnée de la partie qui concerne les phénomènes morbides chez l'homme et les animaux.

L'intérêt de notre sujet ne va pas en diminuant à mesure que nous avançons. Nous avons commencé par le baril de cerises et la cuve de bière; nous terminons par le corps humain. Il y a des personnes nées avec la faculté d'interpréter les phénomènes naturels, tandis que d'autres sont atteintes d'une incapacité irrémédiable pour ces interprétations. A la première catégorie appartient entre tous le célèbre philosophe Robert Boyle, dont les paroles ayant trait à notre sujet contiennent comme une prophétie.

« J'ajouterai, dit-il dans son *Essai de physique pathologique*, que celui qui pourra sonder jusqu'au fond la nature des ferments et de la fermentation, sera sans doute beaucoup plus capable qu'un autre de donner une juste explication de divers phénomènes morbides (aussi bien des fièvres que d'autres affections), qui ne seront peut-être jamais bien compris sans une connaissance approfondie de la théorie des fermentations. »

Deux cents ans se sont écoulés depuis que ces lignes remarquables sont écrites, et c'est seulement de nos jours que l'on commence à en reconnaître la vérité. Dans le domaine de la chirurgie, la justesse de l'hypothèse de Boyle a été strictement démontrée. *Démontrée* est certainement le seul mot qui puisse caractériser convenablement les preuves mises en avant par le professeur Lister. Vous allez saisir son idée fondamentale. — Prenez de l'extrait de bœuf ou de mouton, préparé de façon à être parfaitement clair et entièrement dépourvu de germes vivants de bactéries. Dans ce liquide pur laissez tomber la plus petite goutte d'un liquide chargé de ces germes. Vingt-quatre heures après, vous verrez l'extrait de viande troublé dans toute son étendue, par des milliers de bactéries engendrées par la goutte ajoutée. En même temps notre liquide aura passé de l'état de pureté à l'état de putréfaction. Faites tomber dans une plaie une goutte semblable à la précédente : les sucs des corps vivants nourrissent les bactéries comme ceux du bœuf ou du mouton les nourrissaient, et vous verrez la putréfaction se produire dans l'organisme. L'air est, comme je l'ai déjà dit, chargé de matières qui, en tombant dans la blessure, agissent en substance comme la goutte de liquide. Les efforts du professeur Lister tendent à détruire ces matières en suspension, de façon à tuer les germes qu'elles contiennent. Si par exemple il avait à panser une blessure, au lieu de l'ouvrir imprudemment dans un air chargé de germes, et au lieu d'y appliquer de la baudruche qui probablement contenait ces germes à sa surface, il aurait, pendant le temps du pansement, arrosé la plaie avec un liquide capable de les détruire. Le liquide usuellement employé à cet effet est l'acide phénique dilué qui, dans ses mains expérimentées, est devenu un spécifique puissant contre la putréfaction et ses terribles conséquences.

Sortons maintenant du domaine de la chirurgie proprement dite, et abordons les maladies épidémiques, en y comprenant ces fièvres auxquelles Boyle fait allusion avec tant de sagacité. On trouve la plus frappante analogie entre un *contagium* et un ferment, dans le pouvoir de prolifération illimitée qui leur est commun. Vous connaissez les images parfaitement justes employées dans le Nouveau-Testament au sujet de la levûre. Une particule suffit à faire lever trois mesures de farine. Un peu de levûre fait lever toute la masse. De même une particule

de contagium se multiplie dans le corps humain et peut se développer au point de détruire des populations entières. Examinez les effets produits sur l'organisme par une quantité microscopique du virus de la petite vérole. Ce virus est, dans toute l'acception du mot, une semence. On le sème comme on sème la levûre, il croît et se multiplie comme la levûre et se reproduit indéfiniment. Nous sommes redevables à M. Pasteur de toute une série de recherches magistrales où il expose l'inutilité et l'illégitimité des notions régnantes sur la transformation des ferments entre eux. Il se garde bien de dire que cette transformation est impossible; le vrai chercheur est économe de ce mot, quoi qu'il en soit fait contre lui un usage immodéré; mais il est un fait, c'est que M. Pasteur n'a jamais pu effectuer les transformations en question, tandis qu'il a toujours su trouver le défaut de la cuirasse chez les partisans de ces transformations.

La grande source d'erreur à ce sujet vous a déjà été signalée dans cette conférence. Les expérimentateurs travaillaient dans une atmosphère chargée des germes de différents organismes; le simple hasard de première occupation donnait la prédominance tantôt à l'un des organismes, tantôt à un autre. Aux différentes époques de son évolution de fermentation ou de putréfaction la même infusion peut passer successivement au pouvoir de différents organismes. Quelques-uns de ces cas ont été considérés comme des preuves de la transformation des organismes de la première période en ceux de la seconde, tandis que ce sont simplement les différents germes qui, par suite des changements de l'infusion, atteignent leur état adulte à des moments différents.

En nous indiquant la manière de cultiver chaque ferment à l'état de pureté, autrement dit en nous donnant le moyen de faire éclore des organismes spéciaux à l'exclusion de toute autre espèce, M. Pasteur nous a mis à même de dévoiler toutes ces erreurs. Partout où l'isolement d'un organisme particulier a été convenablement pratiqué, cet organisme croît et se multiplie, mais on n'observe jamais de transformation d'une espèce à l'autre. Dans les recherches de M. Pasteur, la bactérie est restée bactérie, le vibrion est resté ce qu'il était, de même le penicillium et la torula. Introduisez l'un d'eux à l'état de pureté dans un liquide approprié, vous ne trouverez dans les productions consécutives que lui et rien que lui. De même inoculez la petite vérole dans le corps humain, vous recueillerez la petite vérole; inoculez la scarlatine, vous trouverez la scarlatine; le virus typhoïde donnera la fièvre typhoïde, le choléra donnera le choléra. La maladie est dans un rapport aussi constant avec son contagium, que les organismes microscopiques précédemment énumérés le sont avec leurs germes, ou même que le chardon l'est avec sa graine. Rien donc d'étonnant, avec des analogies si évidentes et si frappantes, à l'extension et à la confirmation chaque jour plus grande de l'opinion qui fait des organismes parasites proliférants la source des maladies épidémiques, et qui suppose des ferments organisés trouvant dans le corps un terrain où ils croissent et se multiplient, en épuisant directement le tissu sur lequel ils vivent, ou en détruisant indirectement la vie par les composés nuisibles qu'ils produisent dans l'économie. Cette conclusion, nous arrivant avec une présomption en sa faveur qui s'élève presque à la hauteur d'une démonstration, a été confirmée par ce fait, qu'on a découvert des maladies à virus infectieux aussi étroitement et indissolublement liées à des organismes, que la prolifération de la *torula* l'est à la fermentation de la bière.

Je me permettrai, à ce propos, d'adresser un mot d'éclaircissement à certaines personnes bien intentionnées. Nous sommes arrivés à une phase de la question où il est de la plus grande importance que la lumière se fasse, une fois pour toutes, sur la façon dont les maladies contagieuses prennent naissance et se développent. A cette fin, il faut étudier l'action des divers ferments sur les organes et les tissus du corps vivant; il faut déterminer l'habitat de chaque espèce d'organisme en ce qui concerne la production de chaque maladie spécifique, et le mode de distribution de ses germes comme sources d'infection. C'est seulement au moyen de recherches sévèrement précises que nous pourrons exercer une action complète et définitive sur ces destructeurs. Aussi, quoique ayant en horreur les cruautés de toute espèce, quoique ayant la plus grande compassion pour l'animal qui souffre — et que du reste je n'ai pas moi-même à faire souffrir par la nature de mes travaux — je dois déclarer, après avoir jeté les yeux sans parti pris sur le champ de recherches qui s'ouvre aujourd'hui devant

le physiologiste, que l'abandon de ces recherches expérimentales serait le plus grand malheur qui pût frapper l'humanité. Une dame que sa philanthropie a rendu célèbre me disait, il y a quelque temps, que la science devenait immorale, et que les recherches se faisaient autrefois sans nécessiter, comme aujourd'hui, des pratiques cruelles. Je lui répondis que la science de Kepler et de Newton, à laquelle elle faisait allusion, avait affaire aux lois de la nature inorganique; mais qu'un des grands progrès de la science moderne se faisait dans la biologie ou science de la vie, et que, dans cette nouvelle direction, les recherches scientifiques, quoique effectuées au prix de quelques souffrances momentanées, se montreraient, en fin de compte, mille fois plus utiles qu'elles ne l'avaient été auparavant. Je vous ai raconté cela, parce qu'à mon avis les recherches désapprouvées par cette dame ont pour effet de nous conduire à la connaissance des maladies épidémiques et de nous donner enfin les moyens de chasser de notre belle terre ces ennemis du genre humain.

Ce point a une telle importance que j'aimerais le faire pénétrer dans votre esprit par un exemple digne de foi. En 1850, deux illustres savants français, MM. Davainne et Rayer, reconnurent, dans le sang des animaux morts de cette affection virulente qu'on appelle *infection charbonneuse*, des organismes microscopiques apparaissant sous la forme de bâtonnets transparents; mais ni l'un ni l'autre, à cette époque, n'attacha aucune signification à cette observation. En 1861, M. Pasteur fit paraître un mémoire sur la fermentation de l'acide butyrique, où il décrivait les organismes qui la produisent, et, à la lecture de ce Mémoire, il vint à l'esprit de Davainne que le *charbon* pouvait bien être une simple fermentation ayant son siége dans le corps humain et produite par ces organismes qu'il avait observés avec Rayer. Des recherches subséquentes ont donné à cette hypothèse toute l'autorité de la certitude.

Quelques années avant les travaux de Davainne, Pollender et Brauell avaient fait sur l'*infection charbonneuse* quelques observations de la plus haute importance. Il y a deux ans, le docteur Burton Sanderson nous a donné un exposé parfaitement clair de tout ce que l'on savait, à cette époque, sur cette maladie. Pour ce qui concerne la permanence du contagium on avait reconnu qu'il restait pendant des années suspendu sur des localités où il avait une fois éclaté; cela semblait prouver que les bâtonnets ne pouvaient pas constituer le contagium, parce qu'on avait observé que leur pouvoir infectieux s'évanouissait au bout de quelques semaines. Mais d'autres faits établissaient une relation intime entre ces organismes et la maladie, en sorte qu'après avoir passé en revue tous ces faits, le docteur Sanderson était amené à conclure que le contagium existait sous deux formes distinctes : l'une « fugitive » et se présentant sous l'aspect de bâtonnets transparents; l'autre permanente, mais « latente, » et qui échappait encore à l'examen du microscope.

Au moment où le docteur Sanderson écrivait ce mémoire, un jeune médecin allemand nommé Koch (1), qui remplissait les devoirs de sa profession dans une modeste commune de la campagne, s'était déjà mis à l'œuvre, appliquant, pendant ses loisirs, certains procédés originaux et ingénieux à des recherches sur le *charbon*. Il étudia les mœurs des organismes dont nous avons parlé et reconnut que l'humeur aqueuse de l'œil de bœuf convenait particulièrement à leur nutrition. A une goutte d'humeur aqueuse il mêla une parcelle microscopique d'un liquide contenant de ces bâtonnets, plaça la goutte sous le microscope, à une température convenable, et observa les phénomènes suivants : Pendant les deux premières heures, il était difficile de découvrir aucun changement; mais, au bout de ce temps, les bâtonnets commencèrent à s'allonger, et cette transformation fut si rapide qu'au bout de trois ou quatre heures ils avaient atteint de dix à vingt fois leur longueur primitive. Au bout de quelques heures de plus, ils formaient des filaments atteignant souvent jusqu'à cent fois cette longueur. Le même filament s'étendait quelquefois sur plusieurs régions du champ du microscope. Parfois ils se plaçaient en lignes parallèles, ou bien ils étaient enlacés, enroulés, en formant les plus gracieuses figures; tandis que, d'autres fois, enfin, ils formaient des pelotons d'une telle complexité qu'il était impossible d'y distinguer les filaments.

Si ces observations s'étaient arrêtées là, c'eût été simplement un fait intéressant de plus

(1) Au sujet des travaux de Koch, voyez la *Revue scientifique* du 27 janvier 1876.

apporté au domaine de la science; mais cette acquisition n'eût eu que peu de valeur pratique. Koch continua à examiner les filaments et, au bout d'un certain temps, il vit apparaître de petites taches sur leur corps. Ces taches devinrent de plus en plus distinctes jusqu'à ce que finalement l'animal fût pointillé, dans toute sa longueur, de petits corps ovoïdes, contenus dans l'enveloppe du filament comme des pois dans leur *cosse*. Peu à peu l'enveloppe se détruisit, et le filament fut remplacé par une longue file de graines ou de spores. Ces observations, qui furent confirmées, à tous les points de vue, par le célèbre naturaliste Cohn, de Breslau, sont de la plus haute importance. Elles tirent au clair l'incertitude qui régnait sur les contagiums latents et visibles de l'*infection charbonneuse*, et Koch a prouvé de la façon la plus irréfutable que les spores, distinguées des bâtonnets, constituent cette fièvre sous sa forme la plus funeste et la plus tenace.

Comment arriva-t-il à cet important résultat? Faites attention à la réponse. Il n'y avait qu'un moyen de prouver l'activité du contagium, c'était son inoculation à des animaux vivants. Il opéra sur des cochons d'Inde et des lapins, mais surtout sur des souris. Après leur avoir inoculé du sang fraîchement tiré d'un animal atteint de la fièvre splénique, il les vit succomber invariablement à cette affection dans l'espace de vingt à trente heures. Il s'occupa alors de déterminer comment le contagium maintenait son activité. Il fit sécher le sang infecté, qui contenait les organismes en bâtonnets, dans lesquels les spores n'étaient pas encore développées; il reconnut l'espèce de contagium que le docteur Sanderson appelle « fugitif » et qui conserva sa propriété infectieuse pendant six semaines au plus. Il fit ensuite sécher du sang contenant les spores développées et l'exposa à diverses épreuves. Il laissa ce sang passer à l'état de poudre, mouilla cette poudre, la fit sécher de nouveau, la laissa pendant un temps indéterminé dans des matières en putréfaction et la soumit à plusieurs autres expériences. Après avoir gardé pendant plus de quatre ans le sang chargé de spores qu'il avait traité de cette façon, il l'inocula à un certain nombre de souris et constata une action aussi fatale que celle du sang fraîchement tiré des veines d'un animal atteint du *charbon*. Il n'eut pas un seul cas de guérison après l'inoculation de ce terrible contagium. Des millions de ces spores se trouvent dans le corps de tout animal qui a succombé à ce mal, et chaque spore de ce nombre immense est apte à provoquer l'infection. Ce redoutable parasite a reçu le nom de *bacillus anthracis* (1).

La connaissance de la nature de ces contagiums est le premier pas vers leur destruction; les notions que nous en a laissées le docteur Koch aboutiront à la destruction du *charbon* aussi certainement que celles de M. Pasteur ont réussi à arrêter le fléau de la pébrine. Un peu de statistique montrera ce que cela veut dire. Dans le seul district de Novgorod, en Russie, entre les années 1867 et 1870, on a enregistré plus de cinquante-six mille cas de mort par l'*infection charbonneuse*, parmi les chevaux, le gros bétail et les moutons. Mais ses ravages ne se limitent pas au monde de nos animaux, car, pendant le même temps, dans le même district, cinq cent vingt-huit personnes ont succombé à cette maladie.

Une description de cette fièvre vous permettra d'arriver à une juste conclusion sur un point que je veux soumettre à votre jugement. Voici ce qu'en dit le docteur Burdon Sanderson : « L'animal, qui peut avoir pendant quelques jours refusé la nourriture et donné des signes de malaise général, commence par frissonner et ressentir des élancements dans les muscles du dos; bientôt après, il perd ses forces et son caractère habituel. Au bout de peu de temps, la respiration devient rapide et souvent pénible; la température s'élève de trois ou quatre degrés au-dessus de la normale; bientôt apparaissent des convulsions qui affectent

(1) Pour produire ses effets spécifiques, le contagium de l'*infection charbonneuse* doit pénétrer dans le sang. La rate (on sait qu'une des formes les plus fréquentes de cette affection chez les animaux est appelée *sang de rate*), la rate d'un animal infecté peut être donnée impunément en pâture aux souris. D'autre part, le mal ne se communique pas par l'inoculation aux chiens, aux perdrix ou aux passereaux; le *bacillus anthracis*, plongé dans leur sang, cesse d'agir comme ferment. M. Pasteur avait annoncé, il y a plus de six ans, la multiplication des vibrions de la maladie des vers à soie, appelée *flacherie*, par fissiparité et par spores. Il a fait aussi des expériences intéressantes sur la persistance du contagium sous la forme des spores. (Voir ses *Études sur la maladie des vers à soie*, p. 168 et 256.)

spécialement les muscles du dos et des lombes et qui précèdent l'affaissement final, dont l'approche est signalée par l'impossibilité absolue de mouvoir le tronc et les extrémités, par l'abaissement de température, par des déjections alvines muqueuses et sanguinolentes et de semblables évacuations par la bouche et les naseaux. » Dans un seul district de la Russie, vous ai-je dit, cinquante-six mille animaux et cinq cent vingt-huit personnes ont péri de cette façon dans l'espace de deux ou trois ans. J'ignore ce que serait le nombre de ces pertes pour l'Europe entière, mais on a tout lieu de croire qu'il doit être considérable. Or, voici la question que je voulais soumettre à votre jugement : Les notions que nous présente la nature et qui peuvent assurer la destruction d'un fléau si terrible et si odieux valent-elles le prix auquel elles sont acquises? Il est extrêmement important que des assemblées comme celle-ci voient clairement les résultats qui sont en jeu dans une telle question, et que le bon sens éclairé du public puisse modérer, sinon restreindre, le zèle irréfléchi des gens qui, dans l'intention d'être tendres, commettraient en réalité l'acte de cruauté le plus monstrueux, en imposant des restrictions aveugles aux investigations des physiologistes. C'est une preuve nouvelle de zèle religieux, mais qui n'est pas d'accord avec la science et dont les excès doivent être réprouvés par le public instruit.

Jetons maintenant nos regards en arrière sur le champ que nous avons parcouru, et essayons de retirer de nos travaux tout le profit qui peut en dérouler. Pendant plus de deux mille ans, l'attraction des corps légers par l'ambre fut le dernier mot des connaissances humaines sur l'électricité, et pendant le même espace de temps la fermentation fut pratiquée sans que l'on eût aucune notion sur ses causes. Dans les sciences une découverte naît d'une autre et ne peut pas venir au jour sans ses antécédents naturels. C'est ainsi que, pour que l'on pût comprendre la fermentation, il fallait d'abord que le microscope eût été inventé et fût même arrivé à un très-haut degré de perfectionnement. Remarquez le développement de ces notions. Leuwenhoek, en 1680, reconnut que la levûre se composait d'une masse de globules flottants, mais il n'avait pas l'idée que ces globules étaient vivants, ce qui fut démontré, en 1835, par Cagniard de la Tour et Schwann. Alors vint la question de l'origine de ces organismes microscopiques, et le mémoire de M. Pasteur sur ce sujet, publié dans les *Annales de chimie*, en 1862, et où l'auteur prouve à tous les esprits compétents que la génération spontanée n'est là qu'une chimère, marque une époque dans cette histoire. Toutes les recherches postérieures de M. Pasteur furent basées sur ces investigations. Des ravages terribles avaient mainte et mainte fois sévi sur les vins français; rien n'assurait qu'ils ne deviendraient pas acides ou amers, surtout par l'exportation. Leur commerce était de la sorte enrayé et de grandes pertes venaient souvent frapper les négociants. Chacune de ces maladies du vin fut rattachée à la vie d'un organisme. M. Pasteur s'assura de la température nécessaire pour anéantir ces ferments pernicieux et trouva qu'elle n'était jamais assez élevée pour constituer un danger pour les vins eux-mêmes. Par ce simple expédient de chauffer les vins à 50 degrés, il les rendit inaltérables, et évita ainsi à sa patrie la perte de plusieurs millions. Il s'occupa alors du vinaigre; il montra que sa production était due à la fermentation, sous l'influence d'un petit champignon nommé *mycoderma aceti*. C'est-à-dire que la *torula* convertit le jus de raisin en alcool, tandis que le *mycoderma aceti* convertit l'alcool en vinaigre. Là aussi de fréquents accidents arrivaient et l'on avait à subir de grandes pertes. Pendant cette opération, dont on ignorait les causes, le vinaigre devenait quelquefois impropre à la consommation, et quelquefois même tombait en putréfaction. On savait depuis longtemps que le simple séjour à l'air suffisait à le gâter. M. Pasteur étudia toutes ces modifications, les rattacha à des causes vivantes, et montra que la préservation du vinaigre était assurée par la destruction de ces causes. Il passa des maladies du vinaigre à une maladie des vers à soie qui avait, il y a une douzaine d'années, tout simplement ruiné la magnanerie française. Ce fléau, qui reçut le nom de *pébrine*, provenait d'un parasite qui tout d'abord prenait possession du canal intestinal du ver à soie, s'étendait dans tout son corps et remplissait le sac qui eût dû contenir la substance visqueuse de la soie. Dans ces conditions, le ver filait automatiquement son cocon, quoique n'ayant rien à filer. M. Pasteur suivit d'année en année ce parasite destructeur. Enfin, guidé par son extraordinaire faculté de combiner les faits avec les raisons de ces faits, il découvrit le moment précis du développement du ver à soie, où son mal pouvait être guéri d'une façon

certaine. L'ardeur avec laquelle M. Pasteur poursuivit ces recherches lui coûta cher. Il rendit à la France ses magnaneries, préserva de la ruine des milliers de Français, rendit le travail aux métiers d'Italie, mais sortit de ses travaux avec une hémiplégie permanente. Ses dernières recherches se trouvent dans un ouvrage intitulé : *Études sur la bière*, où il décrit une méthode pour rendre cette boisson définitivement inaltérable. Cette méthode n'est pas aussi simple que celles qu'il a indiquées avec tant de succès pour le vin et le vinaigre, mais les principes qu'elle contient recevront certainement un jour ou l'autre une application étendue. En considérant tous ces travaux de M. Pasteur, il n'y a pas d'exagération à dire que la valeur pécuniaire de son œuvre suffirait largement à couvrir l'indemnité de guerre que la France a dû naguère payer à l'Allemagne.

Il y a sur le sujet qui nous occupe d'autres réflexions qui, même si je ne vous les faisais pas remarquer, viendraient tôt ou tard à l'esprit de tous ceux d'entre vous qui pensent. J'ai parlé des poussières en suspension dans l'air, des moyens de les rendre visibles et de l'impossibilité de la putréfaction au contact des matières dépourvues de germes ou au contact de l'air calme. Considérez tous les maux que ces particules flottantes ont infligés à l'humanité, dans les temps historiques et préhistoriques; considérez le nombre des personnes qui ont succombé à des plaies purulentes dans les hôpitaux; et surtout dans ces endroits où les blessés abondent, mais où il n'y a pas d'hôpitaux, et dans les temps où les hôpitaux n'existaient pas encore; considérez les massacres qui suivent ceux de nos champs de bataille, quand ces terribles bactéries, abandonnées à leurs instincts, se montrent souvent plus funestes que la bataille elle-même; ajoutez-y cette pensée que, dans les temps d'épidémie, ces mêmes poussières de l'air contiennent souvent, pour ne pas dire toujours, les germes spéciaux d'où émane l'épidémie, et deviennent ainsi capables de semer le fléau et la mort sur des nations et des continents. — Considérez tout cela et vous conviendrez avec moi que tous les ravages de la guerre, fussent-ils dix fois plus terribles, paraîtraient bien peu de chose, comparés aux désastres que provoquent ces poussières atmosphériques.

Cette action destructive se poursuit aujourd'hui, et s'est poursuivie pendant des siècles, sans que le moindre soupçon sur ses causes fût permis au monde souffrant. Nous avons été frappés par des fléaux invisibles, nous sommes tombés dans des embuscades, et c'est seulement aujourd'hui que les lumières de la science pénètrent jusqu'à ces oppresseurs terribles. Messieurs, des faits tels que ceux dont je vous parle me font penser que les lois et le gouvernement de l'univers ne sont pas ce que nous avons supposé dans notre enfance, et que la puissance insondable, à la fois terrible et bonne, en qui nous vivons et agissons, et dont nous tenons notre être et notre fin, doit être apaisée par d'autres moyens que ceux auxquels on a généralement recours. Ce qu'il faut d'abord pour l'apaiser, c'est la *science*; ce qu'il faut ensuite, c'est l'*action*, guidée et éclairée par cette science. La science, nous n'en apercevons encore que l'aurore, qui s'élargira peu à peu jusqu'à devenir le grand jour, tandis que l'action qui doit l'accompagner a sa source intarissable et son aiguillon dans la nature morale et élevée de l'homme, dans son désir de bien-être personnel, dans son sentiment du devoir, dans sa sympathie compatissante pour les souffrances de ses semblables. « Combien de fois, dit le docteur William Budd dans son célèbre ouvrage sur la fièvre typhoïde, combien de fois ai-je vu jadis, dans l'unique petite chambre de la chaumière du journalier, le père dans un cercueil, la mère sur un grabat emportée par le délire, et rien pour consoler le désespoir des enfants que le dévouement de quelque bonne voisine qui, bien souvent, payait cet acte de bonté en devenant elle-même la proie du fléau. » Du haut de l'éminence où nous sommes aujourd'hui parvenus, je regarde en avant, confiant dans mon espoir pour le triomphe de l'art médical sur des scènes de désolation telles que celle-ci. Une fois les causes du désastre clairement dévoilées, non-seulement au médecin, mais au public, dont la coopération intelligente est indispensable à son succès, la victoire définitive de l'humanité ne sera plus qu'une question de temps. Et nous avons déjà comme un avant-goût de cette victoire en voyant les triomphes de la chirurgie telle qu'on la pratique tout près de nous. J. Tyndall.

SUR LA NITRIFICATION PAR LES FERMENTS ORGANISÉS

Par MM. Th. Schlœsing et A. Muntz

On admet généralement que les nitrates engendrés dans le sol proviennent de la combustion de l'ammoniaque et des matières azotées d'origine organique ; mais on est loin d'être fixé sur le mécanisme de cette combustion. La nitrification est-elle le résultat d'une réaction directe, purement chimique, entre l'oxygène gazeux et les composés de l'azote? est-elle opérée par l'intermédiaire d'organismes fonctionnant comme ferments? ou bien se produit-elle selon ces deux modes à la fois? Ces questions sont posées depuis le jour où M. Pasteur a montré que certains organismes, tels que les mycodermes du vin et du vinaigre, ont la propriété de transporter l'oxygène de l'air sur les substances organiques les plus diverses et d'être ainsi les agents les plus actifs de la destruction de la matière organisée qui a cessé de vivre. D'autre part, M. Pasteur a prouvé que des substances organiques, pour le moins aussi altérables que celles qui nitrifient dans les sols, opposent une singulière résistance à l'oxygène, quand elles sont préservées de tout germe d'organisme. En rapprochant ces deux ordres de faits, on est en droit de supposer que des agents organisés interviennent, au moins dans les cas de combustion et de nitrification rapides, sans pour cela refuser à l'oxygène libre, agissant en vertu de forces physiques ou chimiques, la faculté de brûler et de nitrifier des matières azotées.

Pénétré de ces idées, M. Pasteur a déclaré, dès 1862, que l'étude de la nitrification était à refaire au point de vue des notions nouvelles sur les fonctions des organismes *comburants*.

L'expérience que nous allons rapporter confirme les prévisions de l'illustre maître, sans toutefois en montrer dès maintenant la justesse, avec une rigueur absolue.

L'un de nous, à l'occasion d'une enquête récente sur les irrigations à l'eau d'égout, a voulu savoir si la présence de la matière *humique* dans un sol était indispensable pour obtenir l'épuration de cette eau, c'est-à-dire la combustion totale des matières dissoutes. A cet effet, un large tube de verre, de 1 mètre de long, fut rempli avec 5 kilogrammes de sable quartzeux, calciné au rouge et mêlé avec 100 grammes de calcaire en poudre. On arrosa le sable, chaque jour, avec une dose constante d'eau d'égout, calculée de manière que le liquide mît huit jours à descendre dans le tube. Pendant les vingt premiers jours, aucune apparence de nitrification ne se produisit, et la proportion d'ammoniaque dans l'eau filtrée de la sorte demeura invariable; puis le nitre parut et, sa quantité croissant très-vite, on constata bientôt que l'eau d'égout, à la sortie de l'appareil, ne contenait plus trace d'ammoniaque.

Si, dans cette expérience, les matières organiques et l'ammoniaque eussent été brûlées par l'oxygène agissant directement et sans intermédiaire, on se demanderait pourquoi la combustion aurait attendu vingt jours de préparation avant de commencer. Ce retard se conçoit mieux dans l'hypothèse de ferments organisés qui ne pouvaient agir, évidemment, qu'après l'ensemencement fortuit et le développement de leurs germes.

L'expérience, commencée en juillet, durait depuis quatre mois, lorsque nous vint l'idée de répandre dans le tube des vapeurs de chloroforme. L'un de nous a montré, en effet, que ce corps suspend toute activité, chez les ferments organisés, sans entraver en aucune manière les ferments solubles. Si donc la nitrification observée était produite par des organismes, le chloroforme devait l'arrêter, en paralysant ses agents; si, au contraire, la nitrification était une simple réaction chimique, le chloroforme, n'y prenant aucune part, ne devait point la modifier. Nous avons donc placé sur notre sable un petit vase plein de chloroforme dont la vapeur a été diffusée dans le tube par un courant d'air forcé. Nous avons dit que la dose journalière d'eau d'égout mettait huit jours à parcourir le sable; nous ne pouvions donc pas nous attendre à voir disparaître le nitre du jour au lendemain; mais, après dix jours, le sable se trouvant lavé par déplacement, le liquide écoulé n'a plus contenu trace de nitrate; par contre, l'ammoniaque de l'eau d'égout s'y trouvait en totalité. Évaporé, le liquide laissait un résidu coloré et odorant, tel que le donnait l'eau d'égout filtrée, mais non épurée.

Après avoir entretenu la vapeur de chloroforme dans notre tube pendant quinze jours (du

27 novembre au 12 décembre), nous avons retiré le petit vase qui la fournissait. Pendant les quinze jours suivants, les liquides sortant du tube ont continué à présenter l'odeur caractéristique du chloroforme; cette odeur a disparu vers la fin de décembre; toutefois, pendant tout le cours de janvier, le tube demeurant à la température moyenne de 15 degrés, aucune trace de nitre ne s'est produite. Nos organismes nitrificateurs étaient tous morts, sans doute, et l'eau d'égout n'apportait pas les germes de leurs remplaçants, peut-être parce qu'elle était dans un état assez avancé de putréfaction. Le 1er février, nous prîmes le parti de tenter un ensemencement de ces germes. Une terre végétale en voie de nitrification doit en contenir; nous avons donc délayé dans l'eau 10 grammes d'une terre bien connue de nous pour son aptitude à nitrifier, et nous avons versé l'eau trouble à la surface de notre sable. Le nitre s'est montré le jour précis où nous l'attendions, le 9 février : sa proportion croît depuis lors; nous pensons qu'avant peu le régime antérieur à l'emploi du chloroforme sera rétabli.

Il nous reste maintenant à découvrir et isoler les organismes nitrificateurs : nous avons l'espoir fondé d'y parvenir en suivant la voie si nettement tracée par M. Pasteur pour les recherches de ce genre.

Quant à l'épuration des eaux d'égout, premier objet de notre expérience, il est démontré qu'un sol sableux, absolument stérile, mais contenant le calcaire qui doit fournir une base à l'acide nitrique, peut devenir un excellent épurateur. Dans une terre arable, les agents comburants et nitrificateurs sont en pleine possession du terrain; l'épuration des eaux d'égout s'y établit donc dès le premier jour de l'irrigation. Dans un sol absolument stérile, l'épuration est retardée jusqu'à ce que ces agents soient suffisamment développés. C'est là, très-probablement, et au point de vue restreint de l'épuration, que se trouve la différence principale entre les deux sortes de terrains.

RHUMATISME ARTICULAIRE AIGU GÉNÉRALISÉ

TRAITÉ PAR L'ACIDE SALICYLIQUE (1).

Par M. STRICKER.

1° Les observations recueillies depuis plusieurs mois prouvent que les rhumatismes particulièrement localisés aux articulations ont toujours été traités avec un plein succès par l'acide salicylique;

2° L'effet du médicament s'est produit en moyenne au bout de quarante-huit heures;

3° Avant ce laps de temps même, chez beaucoup de malades, la température s'est abaissée, et, ce qu'il y a de plus remarquable, les manifestations locales articulaires, telles que le gonflement, la rougeur et surtout la douleur, ont disparu.

M. le docteur Stricker ne prétend pas que l'acide salicylique guérisse tous les rhumatismes en quarante-huit heures; mais il déclare le fait vrai, quand le traitement est appliqué dès le début. Ne pouvant attribuer au simple hasard la constance des résultats, il ne craint pas d'affirmer que :

4° L'acide salicylique, en dehors de ses vertus antipyrétiques, est le remède le plus efficace, peut-être même le seul radical, contre le rhumatisme articulaire aigu, et il ne redoute nulle part le contrôle de ses observations.

Depuis que le traitement du docteur Stricker a été publié, le docteur Buss a fait paraître une brochure qu'il a envoyée au professeur Traube, et dans laquelle il arrive aux mêmes conclusions.

On doit, selon M. Stricker, attendre du temps et de l'expérience les modifications qu'il sera utile d'introduire dans le choix des préparations et dans la méthode de traitement; dès à

(1) Voir un précédent article sur le même sujet. *Moniteur scientifique*, mars, p. 334.

présent, les observations recueillies par lui ont prouvé que le salicylate de soude, administré à doses plus fortes, produit le même effet que l'acide salicylique.

L'effet le plus remarquable du médicament dans la polyarthrite rhumatismale n'est pas d'abaisser la température, mais surtout de calmer les douleurs locales. Cependant, dans les cas de rhumatisme, où il n'existe pas de symptômes objectifs du côté des articulations, et où la douleur est purement subjective, l'acide salicylique semble contre-indiqué au docteur Stricker. Le succès, au contraire, n'est pas douteux quand il y a gonflement, rougeur et chaleur de l'articulation. Autant que possible, le traitement doit être commencé le matin. L'effet produit au bout de la journée sera suffisant pour permettre au malade une nuit tranquille.

On emploie actuellement, dans le service clinique du professeur Traube, l'acide salicylique réduit en poudre. Il est capital de s'assurer qu'il est à l'état de pureté. Autrement, les effets du médicament deviennent plutôt nuisibles. Il survient une violente irritation des muqueuses buccale, œsophagienne et stomacale. Cet accident est dû aux principes étrangers, et particulièrement au phénol, mélangé avec l'acide salicylique, qui revêt alors une coloration plus ou moins jaunâtre, et dont la solution devient trouble. Quand il est absolument pur, il cristallise en aiguilles blanches brillantes. Il est inodore et complètement soluble dans l'eau et l'alcool (1).

Ainsi que les observations le prouvent, l'acide pur peut être administré à assez forte dose, sans qu'il en résulte d'inconvénients pour le tube digestif. Appliqué sur la muqueuse de la bouche et du pharynx, il prodnit une sensation de sécheresse, plus tard de brûlure légère, et augmente la sécrétion de ces membranes.

M. le docteur Stricker conseille d'administrer l'acide salicylique en poudre à la dose de 56 centigrammes à 1 gramme toutes les heures, dans un pain azyme, et il n'a jamais vu survenir le moindre accident. Ces doses sont continuées jusqu'à ce que le malade puisse mouvoir ses articulations sans douleur. La quantité de médicament nécessaire pour atteindre le but est variable. Elle peut osciller entre 5 et 15 grammes. Le médicament agit d'ailleurs avec d'autant plus de rapidité que le mal est attaqué dès le début. Il ne faut pas craindre, si cela était nécessaire, de dépasser la dose de 15 grammes; le tube digestif n'en soufrirait pas. M. le docteur Stricker parle d'un malade qui prit, à son insu, dans l'espace de douze heures, 22 grammes de médicament, et qui ne ressentit aucune douleur du côté de l'estomac. Chose singulière, ce traitement si énergique avait nettoyé la langue et ramené l'appétit. On peut donner en une seule fois une forte dose et remplacer ainsi les doses fractionnées, qui ne présentent jamais le moindre danger pour le malade. Mais l'expérience n'a point encore fait connaître la limite qu'il serait dangereux de dépasser (2).

Il peut survenir, dans le cours du traitement, des sueurs, des bourdonnements d'oreilles et même une surdité légère; mais ces accidents de peu d'importance ne doivent pas arrêter le médecin. Il ne faudrait pas davantage se préoccuper des nausées et des vomissements, qui se produisent dans des circonstances extrêmement rares.

---

(1) L'acide salicylique pur de H. Kolbe, cristallisé et spécial pour la médecine, se trouve sous le cachet du docteur Quesneville, 12, rue de Buci, à Paris. Prix du flacon de 100 grammes : 6 francs; $^1/_2$ flacon de 50 grammes, 3 francs. — Notice sur son emploi, par M. le docteur von Heyden, 75 centimes.

(2) Dans une discussion qui a eu lieu à la *Société de thérapeutique*, nous lisons ceci :

« M. Oulmont emploie l'acide salicylique en poudre; on peut donner jusqu'à 1^{gr}.50 dans les vingt-quatre heures seulement; au-dessus de cette dose, il se produit de la diarrhée et des vomissements. A Bâle, il a vu donner l'acide salicylique à la dose de 4 grammes, et le salicylate de soude à la dose de 5 grammes.

M. Gubler a vu des vomissements survenir à la dose de 25 centigrammes.

La diarrhée est devenue fort intense quand on atteint la dose de 2 grammes.

De son côté M. Muller, pharmacien à Breslau, dit (*Bulletin de la Société médicale suisse*) : « Les médecins suisses ont employé l'acide salicylique dans les affections fébriles, telles que fièvres typhoïdes, paludéennes, etc., à des doses telles que son innocuité ne peut être douteuse. Son action cumulative est assez remarquable, car, après avoir obtenu la rémission désirée au moyen d'une première dose de 4, 6, 8 grammes, il suffit d'administrer pendant les jours suivants une quantité deux à quatre fois moindre pour maintenir la température dans de bonnes limites. »

M. le docteur Stricker ne possède pas des données suffisantes pour faire connaître l'influence de l'acide salicylique sur la production des inflammations secondaires, et particulièrement de l'endocardite, qui surviennent dans le cours du rhumatisme articulaire aigu. La plupart des malades qu'il a traités présentaient des lésions d'orifices ou des signes d'endocardite, au moment où le traitement fut institué.

Sa statistique se compose de quatorze cas; sans nul doute ce nombre est faible; mais ces observations présentent une telle concordance, qu'après les avoir comparées entre elles, les praticiens seront certainement tentés d'essayer ce nouveau mode de traitement.

Il ne faudrait pas croire toutefois qu'un rhumatisant, debarrassé de ses douleurs par l'acide salicylique, puisse se remettre impunément à ses travaux. Il doit, comme un autre malade, prendre un certain temps de convalescence. Reste à savoir s'il ne serait pas utile de continuer pendant plusieurs jours encore à doses décroissantes. Des observations ultérieures démontreront la valeur de cette assertion, émise *à priori*.

(Bulletin de thérapeutique et *Annuaire Bouchardat.)*

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 19 février. — Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'observatoire de Greenwich et à celui de Paris, pendant le quatrième trimestre de l'année 1876, communiquées par M. Le Verrier.

— L'espèce humaine; par M. A. de Quatrefages. — L'auteur présente le volume qu'il vient de publier chez G. Baillière, et qui représente environ, dit-il, trois années de son enseignement au Muséum et presque toutes les principales questions générales de l'anthropologie. Si nous en jugeons par la notice dont l'auteur a fait joindre cette présentation, c'est à une étude on ne peut plus importante que le lecteur va assister.

Voici en effet comment M. de Quatrefages débute dans sa notice :

« L'histoire naturelle de l'homme, dans ce qu'elle a de plus général, touche à des problèmes résolus aujourd'hui dans des sens bien divers, au nom de théories et de doctrines souvent fort étrangères à la science. A peine est-il besoin de dire qu'ici, comme dans mon enseignement, je me suis strictement maintenu dans les limites du terrain scientifique. Pour tout ce qui n'est pas exclusivement humain, c'est-à-dire pour tout ce qui est en dehors des phénomènes de moralité et de religiosité, l'homme doit rentrer dans les lois générales. Être organisé et vivant, il est le siége de phénomènes communs aux animaux et aux végétaux; par son organisation physique, il n'est pas autre chose qu'un animal et surtout un mammifère. A ce titre, il présente des phénomènes organiques et physiologiques identiques à ceux des animaux en général, des mammifères en particulier, et les lois qui régissent ces phénomènes sont les mêmes chez eux et chez lui.

A mes yeux, toute solution, pour être bonne, c'est-à-dire vraie, doit ramener l'homme aux lois générales reconnues chez les autres êtres organisés et vivants.

Toute solution qui fait ou qui tend à faire de l'homme une exception, à le représenter comme échappant aux lois qui régissent les autres êtres organisés, est mauvaise; elle est fausse.

Telles sont les règles absolues qui m'ont constamment guidé dans mes études anthropologiques. Je n'ai pas la prétention de les avoir inventées. Je n'ai guère fait que formuler ce qu'ont admis, plus ou moins explicitement, Linné, Buffon, Lamarck, Blumenbach, Cuvier, les deux Jeoffroy, J. Muller, Humboldt, etc. Mais, d'une part, mes illustres prédécesseurs ont été rarement suffisamment précis à ce sujet et ont trop souvent sous-entendu les motifs de leurs déterminations. D'autre part, ces principes sont journellement oubliés ou méconnus par des hommes qui jouissent d'ailleurs à juste titre d'une grande autorité. Ayant à les combattre, je devais montrer nettement les notions générales qui servent de base à mes propres convictions scientifiques. Le lecteur pourra ainsi apprécier et juger les causes de ce désaccord. »

— Remarques de M. Chevreul, sur une Note récente de M. Radziszewski, relative à la phosphorescence de corps organiques. — Au sujet de l'observation très-curieuse de M. Radziszewski (voir mars, p. 326), M. Chevreul, qui n'a jamais eu la mémoire plus heureuse, rappelle que, le 23 août 1824, dans un Mémoire publié dans les *Memoires du Muséum*, t. XII, p. 367, il a traité *de l'action simultanée de l'oxygène gazeux et des alcalis sur un grand nombre de substances organiques*. Voici, dit M. Chevreul, ce que je disais entre autres dans la deuxième section de ce Mémoire :

« Les corps soumis à l'action simultanée de la potasse et de l'air sont l'*hématine*, la *brésiline*, la *couleur de la cochenille*, la *couleur du sirop de violette*, la *couleur jaune de la filasse de chanvre*, etc., l'*acide gallique*, le *principe colorant de la bile de bœuf*, le *principe colorant du sang et l'albumine*, l'*huile empyreumatique*. Enfin j'examine l'*action de la potasse sur le ligneux*, le *sucre et l'amidon*.

Je rappelle les faits les plus curieux :

Avec $0^{gr}.200$ d'hématine ou même $0^{gr}.100$ d'extrait de campêche dissous dans 2 ou 3 centimètres cubes d'eau de potasse moyennement concentrée, on fait l'analyse de 25 centimètres cubes d'air en douze minutes.

Des gallates neutres de potasse, de baryte, etc., etc., se font sans le contact de l'air et se conservent sans altération ; mais on ne peut les produire d'une manière durable avec le contact de l'air ; et, fait remarquable, c'est leur altérabilité dans les circonstances suivantes :

1 centimètre d'eau, tenant $0^{gr}.2$ d'acide gallique et $0^{gr}.1$ de potasse à l'alcool, avait absorbé 19 centimètres cubes de gaz oxygène, après quatre-vingt-seize heures, et qui en paraissait saturé après cent vingt heures. Ayant ajouté $0^{gr},1$ de potasse, la liqueur absorba pendant cinq minutes $9^{cc}.5$ d'oxygène, et ensuite $14^{cc},5$; enfin j'ajoutai $0^{gr}.1$ de potasse, et l'absorption totale du gaz oxygène fut portée à 58 centimètres cubes.

Et, fait remarquable, l'acide gallique dénaturé précipitait la gélatine à l'instar d'un tannin.

En définitive, le gallate neutre de potasse pour une quantité *minima* de potasse absorbe le gaz oxygène, en devenant vert, et avec une quantité *maxima* l'absorption peut être plus que doublée, et la couleur devient rouge.

Dans la troisième section, je me borne à faire remarquer que les liquides de l'économie animale auxquels on attribue la faculté d'absorber le gaz atmosphérique sont *alcalins*, tandis que la sève des végétaux est généralement *acide*. Il est difficile de ne pas reconnaître l'importance du rôle que les corps de la nature inorganique peuvent jouer dans l'économie animale. »

Conclusion : L'interprétation des faits, telle que la donne M. Radziszewski, n'est pas d'accord avec les faits observés par M. Chevreul.

— Propriétés communes aux canaux, aux tuyaux de conduite et aux rivières à régime uniforme (suite); par M. P. Boileau.

— MM. Dumas, Milne Edwards, Boussingault, avaient oublié de nous dire les *Comptes-rendus*, dans leur dernière livraison, sont désignés pour constituer la Commission qui sera appelée à exprimer une opinion sur le fait qui est en discussion entre le docteur Bastian et M. Pasteur.

— Sur le jet d'air dans l'eau; par M. F. de Romilly.

— Sur le problème de Kepler. Note de M. A. de Gasparin.

— Observations de la comète découverte par M. Borelly. — La comète est ronde, étendue (dix minutes de diamètre environ), avec un petit noyau central. Elle paraît, à l'œil nu, comme une faible nébulosité, d'un éclat un peu supérieur à celui de l'amas d'Hercule.

— Sur les systèmes orthogonaux comprenant une famille de surfaces du deuxième degré; par M. G. Darboux.

— Sur les méthodes employées pour la détermination des courbures des objectifs astronomiques, accompagné de tables propres à en abréger le calcul ; par M. Ad. Martin.

— Sur un moyen de faire varier la mise au foyer d'un microscope, sans toucher ni à l'instrument, ni aux objets, et sans altérer la direction de la ligne de visée ; par M. Govi.

— Nouveau procédé de photomicrographie ; par M. Fœyel.

— Sur le microscope et la chambre noire. Note de M. Neyreneuf.

— Sur la fabrication de conducteurs en charbon, pour la lumière électrique; par M. F. Carré.

Dans diverses communications que j'ai faites soit à l'Académie des sciences ou à la Société d'encouragement, en 1868, et dans des brevets de la même époque, j'ai indiqué l'addition générale des métaux (et de l'acide borique), sous forme de sels, d'oxydes ou de poudres, aux charbons destinés à produire la lumière électrique, soit pour en modifier l'éclat, l'intensité ou la couleur, soit comme moyen commode de produire leurs spectres; j'ai désigné spécialement l'acide borique, les sels, oxydes ou poudres de potassium, sodium, calcium, magnésium, strontium, fer, étain et antimoine, comme produisant des effets intéressants.

De nombreuses expériences ont été faites alors sur les charbons ainsi modifiés, au laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne, sous les yeux et avec le bienveillant concours de M. Jamin. Ces résultats ont été communiqués à diverses reprises, et les deux communications récemment faites à l'Académie, sur le même sujet, ne font que reproduire la méthode et ses résultats principaux, en passant sous silence les travaux originaires.

Ces charbons sont trois à quatre fois plus tenaces et surtout bien plus rigides que ceux de cornue. Leur homogénéité chimique et physique donne une grande stabilité au point lumineux, ils sont beaucoup plus conducteurs et plus lumineux dans le rapport moyen de 1.25 à 1.

— Recherche et détermination des principales matières colorantes employées pour falsifier les vins; par M. G. Chancel. — Sujet épuisé.

— Sur l'action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates des alcalis de la série grasse; par M. Ph. de Clermont.

— Action de l'oxygène électrolytique sur le glycol; par M. Ad. Renard.

— Sur la décharge de la torpille, étudiée au moyen de l'électromètre de Lippmann; par M. Marey.

— Sur la localisation du cuivre dans l'organisme après l'ingestion d'un sel de ce métal. Note de M. Rabuteau, présentée par M. Ch. Robin. — Il s'agit de l'analyse du foie d'une femme âgée de vingt ans qui avait pris, dans le service de M. Charcot, à la Salpétrière, en cent vingt-deux jours, 43 grammes de sulfate de cuivre ammoniacal, et qui avait succombé, *trois mois après la dernière ingestion de cette substance,* à une tuberculisation à marche rapide.

L'analyse de 1000 grammes de ce foie contenait $16^{\text{centigr}}.25$ de cuivre et toute la masse du foie, soit 1474 grammes $23^{\text{centigr}}.95$.

« Le point capital que ces résultats mettent en évidence, c'est qu'il faut être extrêmement réservé dans les déductions à tirer de la présence du cuivre dans le foie. Il serait aujourd'hui plus que téméraire d'affirmer qu'il y a eu empoisonnement par un sel de cuivre, parce qu'on aurait trouvé 8 et même 12 centigrammes de ce métal dans le foie de personnes dont le genre de mort aurait éveillé des suspicions. »

La présence du cuivre localisé en grande quantité dans le poumon prouvera qu'il y a eu administration de cuivre. Restera à rechercher pour quel motif et dans quelles circonstances. Or, ce n'est pas au chimiste qu'il appartient de conclure ici.

— Sur le premier développement d'une étoile de mer; par M. H. Fol.

— Sur la bourre des bourgeons de la vigne appliquée à la fabrication du papier; par M. Boutin. — Ayant remarqué que la bourre qui protége la germination ou le développement des bourgeons se pelotonnait, se feutraient en quelque sorte, enfin se séparait très-facilement des autres parties réduites en poudre et préalablement séchées à 105 degrés, j'ai été conduit à rechercher s'il n'y aurait pas moyen de tirer partie de cette bourre à la fabrication de papier. — De là à préparer une certaine quantité de cette pâte et à la mettre sous les yeux de l'Académie, il n'y avait pas loin, et c'est ce que le délégué pour le phylloxera a fait. Un échantillon de cette pâte se trouve donc sur le bureau.

— Sur la conciliation de la liberté morale avec le déterminisme scientifique; par M. J. Boussinesq.

— MM. A. Chevallier et P. de Pietra-Santa rappellent les principaux résultats fournis par leurs travaux sur l'innocuité d'une atmosphère chargée de poussière de cuivre.

Comité secret. —

La section de chimie, par l'organe de son doyen, M. Chevreul, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante, dans son sein, par le décès de M. Balard :

En première ligne, *ex æquo*, et par ordre alphabétique............	MM. CLOEZ, DEBRAY, FRIEDEL.
En deuxième ligne..............	MM. GRIMAUX, SCHUTZENBERGER.
En troisième ligne..............	MM. GAUTIER, JUNGFLEISCH, SALET.

Drôle de liste, celui qui devrait être à la queue se trouve en tête. Peut-être, la section n'a-t-elle consulté que les extraits de naissance des candidats?

La séance est levée à 6 heures un quart.

Séance du 26 février. — M. LE VERRIER rappelle à l'Académie que le moment est venu pour les astronomes d'être attentifs au passage possible d'une petite planète sur le disque du Soleil.

« L'Académie n'a pas oublié, dit-il, qu'au commencement de l'automne dernier, une discusssion s'éleva au sujet des observations faites à diverses époques et attribuées aux passages d'une ou de plusieurs planètes sur le disque du soleil.

« Après une élimination attentive des observations inconciliables, il fut reconnu que cinq observations pouvaient effectivement appartenir aux passages d'une planète sur le disque du Soleil, savoir (1) :

Fritsch.....................	1802, octobre, 10.
Decuppis..................	1839, octobre, 2,
Sidebotham................	1849, mars, 12,
Lescarbault................	1859, mars, 26,
Lummis....................	1862, mars, 20.

« Il parut dès lors difficile d'admettre que des observateurs qui n'avaient eu aucune relation entre eux, ni aucune connaissance des périodes en discussion, fussent ainsi tombés par hasard sur cinq époques précises d'un phénomène explicable par le mouvement d'une même planète.

« Le savant directeur du *Nautical Almanac*, M. Hind, ajouta beaucoup à l'autorité de ces conclusions, en montrant qu'une sixième observation (Stark, 1819, octobre 9) était également représentée par la même orbite (2).

Les passages de la planète offrent des périodes comme tous les phénomènes du même genre.

« Il a été établi qu'elle sera en conjonction avec le soleil le 22 mars prochain. Malheureusement les incertitudes qui règnent sur la position du nœud et la valeur de l'inclinaison ne permettent pas de décider si la planète passera précisément sur le disque du soleil, et l'on peut même affirmer qu'après 1877 il s'écoulera plusieurs années avant qu'un passage soit possible.

« Dans cette situation, les astronomes estimeront, sans doute, qu'il importe d'observer très-attentivement le soleil, les 21, 22 surtout et 23 mars prochain. »

— M. LE VERRIER présente ensuite le tome XIII de la partie des Mémoires des *Annales de l'Observatoire*. — Après avoir fait remarquer que ce volume contient la théorie des planètes Uranus et Neptune, et l'important Mémoire de M. Cornu sur la détermination de la vitesse de la lumière entre l'Observatoire et Montlhéry, M. Le Verrier ajoute : « Le résultat définitif de ces expériences donne, comme valeur de la vitesse de la lumière, 300,400 kilomètres par seconde de temps moyen à $^1/_{1000}$ près, en valeur relative. On en déduit, pour la parallaxe du soleil, 8″.88, 8″.88 ou 8″.80, suivant que l'on combine ce nombre avec l'équation de la lumière

(1) *Comptes-rendus de l'Académie*, 2 octobre 1876, p. 649.

(2) *Comptes-rendus*, 30 octobre 1876, p. 809.

donnée par Delambre (493″.2); avec la constante de l'aberration de Bradley (20″.25), ou celle de Struve (20″.445). »

— L'Académie procède à la nomination d'un membre, pour la section de chimie, en remplacement de feu M. Balard.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 59 :

M. Debray obtient.........	32	suffrages.
M. Cloez..................	14	—
M. Friedel................	12	—

Il y a un bulletin blanc.

M. H. Debray, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Puisque le nom de Balard se retrouve sous notre plume et que voilà son successeur nommé à l'Institut, profitons-en pour reproduire un passage curieux de la biographie que nous trouvons dans *l'Année scientifique* de Louis Figuier, 1877, p. 530, et qui a rapport à sa découverte du brome. On sait que tous les Figuier sont de Montpellier et en partie les contemporains et *les pays* de feu Balard. Or, à ce titre, M. L. Figuier a pu puiser ses renseignements aux meilleures sources.

C'est pendant l'année 1826 que Jérôme Balard fit la découverte du corps simple qui porte aujourd'hui le nom de *brome* (1).

C'est des eaux-mères des marais salants, c'est-à-dire des eaux qui ont laissé cristalliser le sel marin, que Balard retira le brome. Étudiant les eaux-mères des marais salants du Midi dans le laboratoire de la Faculté des sciences de Montpellier, il fit passer un courant de chlore dans cette liqueur saline, et reconnut que, sous l'influence du courant de chlore, il s'y produisait une forte coloration jaune. C'était le chlore qui, en agissant sur les bromures contenus dans les eaux-mères, en séparait le brome, lequel, devenu libre, communiquait à l'eau sa couleur jaune.

Mais cette explication, que nous donnons aujourd'hui d'un trait de plume, n'est pas celle qui se présenta d'abord à l'esprit du jeune chimiste. Il crut pendant longtemps avoir produit un simple chlorure d'iode, sans jamais pouvoir, d'ailleurs, constater dans ce produit la présence du chlore ni celle de l'iode.

Personne n'a jamais dit que ce fût Joseph Anglada, le professeur de chimie de la Faculté des sciences, qui soupçonna le premier que le chlore avait déplacé un corps simple nouveau, et qui conseilla de diriger les recherches dans ce sens. Telle est pourtant la vérité.

Les recherches de Balard, pour établir d'une manière rigoureuse le fait de la simplicité du brome, durèrent plusieurs années. Ce ne fut qu'après la publication de son Mémoire dans les *Annales de chimie et de physique*, suivie d'une vérification expérimentale approfondie, faite par Gay-Lussac et par Thénard, que cette découverte fut admise dans la science et proclamée par Berzélius.

Le nom de Joseph Anglada, qui avait tant contribué à faciliter au jeune préparateur la découverte de ce corps simple, ne fut d'ailleurs jamais prononcé. Anglada ne songea pas un instant à s'en plaindre. Loin de là, il était fier que la Faculté des sciences de Montpellier eût été le théâtre de cette découverte. Même après son travail sur le brôme, Balard était toujours préparateur à la Faculté des sciences, et lorsque, dans son cours de chimie, Joseph Anglada arrivait à parler du brome, il ne manquait pas de dire, avec cet accent un peu solennel, qui était comme le caractère de son enseignement : « Le brome, Messieurs, a été découvert par M. Balard, préparateur de notre cours... ici présent! »

Et le jeune préparateur ne savait comment cacher la rougeur dont la modestie et la confusion empourpraient son visage! »

— Expériences sur l'origine et la nature de la fièvre typhoïde; par M. J. Guérin. — Après avoir avoir relaté une série d'expériences faites sur des lapins auxquels on a inoculé les matières émanant directement des malades typhiques, l'auteur termine ainsi sa communication :

---

(1) Voir aussi ce que nous avons rapporté à ce sujet, *Moniteur scientifique*, mai 1876, p. 521. Dr Q.

« Sans vouloir aller, pour le moment, au delà des conséquences les plus immédiates à tirer des expériences qui précèdent, on ne peut s'empêcher de reconnaître :

« 1° Que les matières fécales des typhiques renferment, dès leur sortie de l'économie, un principe toxique susceptible de donner la mort à une classe d'animaux, dans un temps qui varie de quelques heures à un petit nombre de jours ;

« 2° Que cette propriété des matières fécales s'étend aux autres produits excrémentitiels des typhiques, tels que l'*urine*, le *sang*, le *liquide mésentérique* et le *détritus* des *ganglions mésentériques* et de la *muqueuse intestinale* ulcérée;

« 3° Que ces mêmes matières, après plusieurs mois, conservent, en grande partie, les propriétés toxiques qu'elles ont à la sortie de l'économie;

« 4° Enfin, que les matières fécales de sujets sains ou atteints d'autres maladies ne possèdent pas le principe toxique que paraissent renfermer les produits excrémentitiels des typhiqnes.

« Il me reste à faire connaître les observations et les expériences à l'aide desquelles il me paraît possible de remonter à l'origine du principe typhique, mis en lumière par les expériences précédentes, et d'en déterminer la nature. »

— Sur les effets du jet d'air dans l'eau et sur la suspension de l'eau dans l'air. Note de M. F. DE ROMILLY.

— Sur les fonctions des feuilles dans les phénomènes d'échanges gazeux entre les plantes et l'atmosphère : rôle des stomates. Mémoire de M. A. MERGET.

— Sur les ophthalmies; par M. Ch. BRAME.

Conclusions. — On appelle avec raison *ophthalmie* toute inflammation des tissus de l'œil; il est rare qu'un seul tissu soit affecté isolément : cette dénomination doit être conservée. On doit conserver également l'expression *blépharite,* parce que, si cette affection accompagne souvent la conjonctivite, l'inflammation des paupières reste fréquemment isolée.

Je divise les ophthalmies que j'ai observées en catarrhale, purulente, variqueuse, eczémateuse, scrofuleuse, compliquée d'ulcères à la cornée, rhumatismale, iritée, traumatique, fusciculée, rétinite et ptérygion, qui, dans le cas que j'ai observé, s'est montré, à la loupe, formé d'un amas de vaisseaux variqueux, comme l'avait annoncé Scarpa.

Les douze catégories d'ophthalmies précitées, au nombre de soixante-huit, choisies sur cent sept cas traités, ont presque toujours cédé aux mêmes moyens ou à des moyens analogues, ce qui semble prouver une fois de plus que, quelle que soit la cause de l'ophthalmie, quel que soit le tissu affecté, cette ophthalmie est de même nature. Dans le cas d'ulcère à la cornée, on applique avec succès la teinture d'iode au $^1/_{30}$ sur l'ulcère; le traitement des ophthalmies traumatiques ne doit pas différer de celui des ophthalmies provoquées par d'autres causes.

On ne doit employer que par exception la cautérisation au nitrate argentique, seul ou mitigé par le nitrate potassique, même avec l'addition d'iodure potassique.

La base principale du traitement doit être l'iodure argentique naissant ou récemment préparé; il a été employé dans tous les cas et toujours avantageusement. Je ne crois pas me tromper en disant que l'iodure d'argent est un véritable spécifique contre les ophthalmies : employé exclusivement dans quatorze cas, il a donné un certain nombre de guérisons en une ou deux fois.

Après l'iodure argentique, dans l'ordre de fréquence, viennent les ventouses scarifiées, employées au-dessus de l'orbite, à la racine du nez, derrière les oreilles, au col; puis, le tannin, en dissolution avec l'alcool à 96 degrés sur la surface des paupières, avec le nitrate argentique dans l'ophthalmie catarrhale; puis, des moyens variés qui se rapportent à un petit nombre de cas, tels que tannin iodé et iodure argentique ; teinture d'iode et nitrate argentique ; chlorure ferrique ou tannin dissous dans l'alcool à 96 degrés centésimaux, dans les fosses nasales ; iodure bismuthique, ferricyanure zincique; iodure plombique, etc.

L'électricité d'induction, appliquée aux tempes, a donné de bons résultats dans trois cas : ophthalmie purulente, variqueuse, scrofuleuse.

En résumé, l'iodure argentique, récemment préparé ou naissant, suivant les cas, les ventouses scarifiées, le tannin seul ou iodé, additionné de nitrate argentique, sont les bases du traitement des ophthalmies. Des lunettes mistrales ou garnies de taffetas le complètent.

—Nouvelles expériences à tenter pour combattre le phylloxera des racines; par M. A. Rommier. — L'auteur propose des sels ou des oxydes de mercure, de plomb, de cuivre, de zinc et autres dissous dans les hyposulfites alcalins (potasse ou chaux). N'est-il pas permis d'espérer, dit l'auteur, que les hyposulfites doubles qui sont solubles dans l'eau, et sur lesquels les acides du sol n'ont pas d'action, offriront plus de résistance et qu'ils feront périr le phylloxera, tout en épargnant la vigne?

Belle Philis, on désespère,
Alors qu'on espère toujours.

— Détermination des lignes de courbure d'une classe de surfaces, et en particulier des surfaces tétraédrales de Lamé; par M. G. Darboux.

— Intégrales des courbes dont les développantes par le plan et les développées par le plan sont égales entre elles; par M. l'abbé Aoust.

— Quatrième Note sur la théorie du radiomètre; par M. W. Crookes.

— De l'action de l'eau sur les chlorures d'iode; par M. P. Schutzenberger.

— Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique. Note de M. A. Etard, présentée par M. Cahours.

— Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer; par MM. Tanret et Villiers. — Les auteurs ont retiré d'un kilogramme de feuilles sèches 3 grammes d'une matière sucrée bien cristallisée, ayant la composition de l'*inosite*, mais différant de cette espèce de sucre par quelques autres propriétés, ce qui lui a fait donner le nom de *nucite*. La nucite est un corps neutre, doué d'une saveur fortement sucrée. Sa densité à 10 degrés est 1,54. La densité de l'inosite à 5 degrés serait fort différente d'après Cloetta et égale à 1,1154. La nucite cristallise en beaux prismes clinorhombiques, parfois réunis en groupes radiés. La nucite est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud; à 10 degrés, elle s'y dissout environ dans dix fois son poids d'eau; elle est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme.

Elle ne paraît pas avoir de pouvoir rotatoire. Une solution de 23 centigrammes, dans 10 centimètres cubes d'eau, sur une longueur de 2 décimètres, n'a pas donné de déviation appréciable du plan de polarisation.

Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling et n'est pas fermentescible, du moins dans les conditions ordinaires, avec la levûre de bière. Il en est de même après l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, qui ne paraît pas la transformer sensiblement.

L'oxydation par l'acide nitrique étendu n'a donné ni acide nucique, ni *acide oxalique*, mais un produit notable.

Nous continuerons l'étude de ce sucre qui doit être considéré soit comme identique avec l'inosite, soit comme isomère de ce corps.

— Sur les sels des chotts algériens; par M. H. Le Chatelier. — Les croûtes de différents chotts qui ont été examinés ont donné, outre du chlorure de sodium, du sulfate de soude en quantités qui ont varié de zéro à 63 pour 100. La partie terreuse à laquelle la substance saline adhère est un sable quartzeux, mélangé de carbonate et de sulfate de chaux dans des proportions qui varient également.

Le seul sel qui préexiste est le chlorure de sodium; il vient, sans aucun doute, entraîné par les eaux souterraines ou superficielles, des masses de sel gemme natif qui existent dans la montagne.

— Sur trois chutes récentes de pierres météoriques dans l'Indiana, le Missouri et le Kentucky; par M. L. Smith.

— Expériences sur l'empoisonnement aigu par le sulfate de cuivre; par MM. V. Feltz et E. Ritter. — Voici les conclusions tirées des expériences faites sur plusieurs espèces différentes d'animaux : « Le sulfate de cuivre ne peut être regardé comme un agent inoffensiff quoique son introduction dans l'économie ne provoque pas d'accidents mortels dans l'immense majorité des cas. La mort, en effet, ne survient que si les vomissements ne sont point

rapides et énergiques, et encore, dans ce cas, faut-il que la dose soit tellement forte que personne ne consentirait à avaler de plein gré des aliments ou des boissons renfermant cette quantité de toxique. »

— M. Galippe déclare maintenir les conclusions auxquelles il etait parvenu, concernant l'action des sels de cuivre sur l'économie animale. — Il offre de faire ses expériences sur le docteur Bergeron, puisqu'on ne trouve pas celles faites sur les animaux concluantes.

— Sur les altérations congétives et hémorrhagiques de l'encéphale et de ses méninges chez les oiseaux. Note de M. O. Larcher, présentée par M. H. Bouley.

— A quatre heures et demie, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 5 mars. — Sur les températures de combustion; par M. Berthelot.

— Actions physiques et mécaniques exercées par les gaz incandescents et fortement comprimés, lors de la combustion de la poudre. Application de ces faits à certains caractères des météorites et des bolides; par M. Daubrée. — Lorsqu'on soumet des lames d'acier à l'action des gaz développés presque instantanément (1/50 de seconde), à la pression de 1000 à 1500 atmosphères, lors de l'inflammation de la poudre, les effets sont très-remarquables : le métal est fondu et transformé en une masse boursouflée. L'auteur pense que ces résultats qu'il a variés peuvent expliquer différents phénomènes présentés par les météorites.

— Accord des lois de la mécanique avec la liberté de l'homme dans son action sur la matière; par M. de Saint-Venant.

— Observations des protubérances solaires dans le second semestre de 1876; rotations 69 et 75; par le P. Secchi.

— Observations du spectre de la comète Borelly; par le P. Secchi.

— Rapport fait, au nom de l'Académie des sciences, sur les mesures à prendre contre le phylloxera, dans les régions non encore envahies ou qui commencent à l'être; par M. Bouley, au nom de la Commission dont M. Dumas est le seul inspirateur. — Il paraît que le ministre de l'agriculture a perdu patience et qu'il ne veut pas être *bassiné* plus longtemps par toutes les promesses de succès qu'on lui annonce; il a donc demandé des moyens vigoureux pour arrêter les ravages du phylloxera, et M. Bouley, l'auteur d'un premier rapport où, avant la fameuse idée des sulfocarbonates, on avait conseillé *la mort sans phrase*, c'est-à-dire l'arrache des ceps de vignes phylloxérés, reprend ses premières conclusions et les fait *revoter une seconde fois* par la Commission, aussi obéissante que désintéressée dans cette question où elle a toujours laissé M. Dumas maître absolu ; nous n'en exceptons même pas M. Bouley, le rapporteur. Tant il est vrai, que l'on a compromis dans cette question du phylloxera l'Académie tout entière, dont ce n'était ni la mission, ni la compétence.

Voici ce que répond au ministre l'Académie :

« La Commission est d'avis qu'il y a lieu :

1° D'interdire l'exportation des ceps de vigne hors des régions phylloxérées;

2° D'interdire l'introduction et la plantation des ceps de vignes phylloxérées dans les régions non atteintes;

3° De détruire tout point d'attaque se manifestant sur une région non envahie, par l'arrachage profond des vignes et de leurs racines, et en brûlant sur place les bois, les feuilles, les racines et les échalas; enfin, par la désinfection énergique du terrain;

4° De désinfecter le sol et les ceps dans le périmètre suspect qui environne la place défrichée;

5° De désinfecter les ceps dans un périmètre de précaution autour du précédent. »

« L'Académie adopte ces conclusions. »

— M. A. Gaudry prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante dans la section de minéralogie, par le décès de M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— M. Ch. Lory fait la même demande.

— M. Ch. Bastian, qui commence à *canuler* un peu trop l'Académie, écrit à M. Dumas qu'il

est prêt à franchir le détroit et à se présenter devant la Commission, pour répéter ses expériences devant elle. Dame! C'est qu'il a des bottes, le docteur Bastian, et il tient à les montrer aussi à l'Académie.

— Sur les lignes asymptotiques d'une surface du quatrième degré; par M. E. Rouché.

— Démonstration par le principe de correspondance, d'un théorème sur le contact des surfaces d'un implex avec une surface algébrique; par M. G. Fouret.

— Sur l'extension, du théorème de Fermat généralisé et du *canon arithmeticus*, par M. Ed. Lucas.

— Sur la théorie mécanique de la chaleur; par M. M. Levy.

— Méthode pour retirer le platine des chloroplatinates; par M. E. Duvillier. — L'auteur met à profit, pour retirer le platine des chloroplatinates, la propriété connue que présentent les sels de platine, d'être réduits à l'ébullition par les formiates alcalins en présence des alcalis.

Pour le chloroplatinate de potassium, en particulier, les proportions suivantes conduisent à de bons résultats :

Chloroplatinate de potassium......	100 grammes.
Formiate de soude sec...........	50 —
Soude à 30° Baumé..............	50 centimètres cubes.
Eau...........................	1 litre environ.

On porte à l'ébullition la solution de formiate de soude, additionnée de la soude caustique, puis on y fait tomber, par petites portions, le sel de platine. — La réduction se fait successivement, on lave la poudre noire avec de l'eau chaude additionnée d'acide hydrochlorique. — Ajoutons que la réduction est complète et qu'il ne reste pas de platine en dissolution dans les liqueurs.

— Sur l'isomérie du pouvoir rotatoire dans les camphols; par M. J. de Montgolfier.

— Sur une cuve au noir d'aniline et sur la transformation du noir d'aniline en une matière colorante rose fluorescente; par M. Fr. Goppelsrœder.

— Recherches sur l'acidité du suc gastrique de l'homme, et observations sur la digestion stomacale, faites sur une fistule gastrique; par M. Ch. Richet.

— Action de l'hydrosulfite de soude sur l'hématosine du sang; par M. P. Cazeneuve.

— Étude expérimentale sur le rôle du sang dans la transmission de l'immunité vaccinale; par M. Maurice Raynaud.

— Du maintien des températures constantes; par M. A. d'Arsonval.

— Sur les appareils grisoumètres qui peuvent servir à doser l'hydrogène protocarboné dans les mines; par M. J. Coquillion.

— Sur l'unité des forces en géologie; par M. Hermite.

— Examen chimique de la turnérite; par M. F. Pisani. — L'auteur, qui précédemment avait publié une analyse de ce minéral et l'avait considéré comme un phosphate de cérium (sans doute mélangé de lauthane et de didyme), a repris son analyse sur le doute émis par M. Ch. O. Trechmann, que ce minéral fût ainsi composé d'après l'étude cristallographique qu'il venait d'en faire.

Or, M. Pisani ayant retrouvé dans sa collection assez de cristaux de tarnérite pour répéter son analyse, l'a bien trouvée formée d'acide phosphorique 28.4, et d'oxyde de cérium, lauthane 68.0.

M. Pisani examine le procédé suivi par son contradicteur pour chercher l'acide phosphorique et le trouve insuffisant.

— Observation d'un parhélie, le 5 février 1877; par M. Soucaze.

— Du traitement des affections cancéreuses par l'acide acétique et les acétates; par M. E. Curie. — L'auteur croit que l'emploi qu'il a fait de l'acide acétique étendu d'eau à l'extérieur et des acétates de chaux ou de soude, à l'intérieur, à la dose de 2 grammes par jour, a eu des effets, au moins palliatifs, très-marqués, car sous l'influence de cette médication, on voit les douleurs cesser, la tumeur s'arrêter dans son développement, et parfois même rétrograder. Il continue ses expériences.

— M. D'Abbadie présente une brochure du P. Bertelli, ainsi intitulée : *Riassunto delle osservazioni microsismiche*, et en donne la substance.

Séance du 12 mars. — M. le Ministre de l'instruction publique transmet une ampliation du décret qui approuve l'élection de M. Debray, à la place laissée vacante, dans la section de chimie, par le décès de M. Balard.

— M. Debray, présent à la séance, prend place parmi ses confrères.

— Théorèmes relatifs à des séries de triangles isopérimètres qui ont un côté de grandeur constante et satisfont à trois autres conditions diverses ; par M. Chasles. — Six pages de formules.

— Influence de la pression sur les phénomènes chimiques. Note de M. Berthelot. — On lit, dans un Mémoire de M. Quincke, publié aux *Annales de Poggendorff* (février 1877, p. 119) : « L'acide sulfurique étant mis en conctact avec le zinc, la pression de l'hydrogène développé était dans les premiers jours de 1 $^1/_2$ à 10 atmosphères, suivant la nature des appareils; elle s'est élevée, en cinq mois, jusqu'à 27 et 54 atmosphères; en dix-sept ans, jusqu'à 25 et 126 atmosphères. »

Ces expériences prouvent que le dégagement de l'hydrogène n'est pas arrêté par la pression, mais seulement ralenti, la grandeur du ralentissement dépendant des dispositions spéciales des appareils. Elles peuvent être regardées comme une confirmation des expériences et des idées que j'avais émises moi-même à ce sujet, il y a une dizaine d'années; bref, ce n'est pas l'affinité chimique qui se trouve modifiée, mais simplement l'étendue et la nature de la surface d'attaque du métal par l'acide, le métal se recouvrant d'une couche gazeuse et adhérente, tandis que l'acide se sature dans son voisinage. Plus on atténue l'influence de cette double cause, plus l'action est rapide; mais, dans tous les cas, lente ou rapide, elle se poursuit peu à peu, tant qu'il reste de l'acide à saturer ou du zinc à dissoudre.

— Sur un fer métallique, trouvé à Santa-Catarina (Brésil); par M. A. Damour. — Ce fer, que l'on présume être d'origine météorique, a déjà été analysé au Brésil par MM. Guignet et Osorio, qui l'ont trouvé composé de 64 pour 100 de fer et de 36 pour 100 de nickel. Cette analyse a été reprise par M. Damour, qui a trouvé en nombres ronds 64 de fer et 34 de nickel. Ce métal, dont le grain est très-fin et dont l'éclat est identique à celui de l'acier, donne, par les acides agissant sur une lame polie, les figures de Widmanstætten. Il offre cette particularité de résister à l'action simultanée de l'air et de l'eau, tandis que le fer, placé dans les mêmes conditions, s'oxyde rapidement.

— M. Boussingault pense que cette immunité contre l'oxydation tient à la grande quantité de nickel que contient ce fer; une moindre quantité ne l'en préserverait probablement pas, car il a fait des essais dans le temps en alliant 5, 10 et jusqu'à 15 pour 100 de nickel à l'acier et la rouille est survenue promptement malgré cette addition.

— M. Daubrée prend à son tour la parole. Il a reçu de nouveaux échantillons de ce fer que lui a envoyés M. Guignet. — Ils sont intéressants par les intrusions qu'ils présentent de pyrite magnétique ou pyrrhotine. D'après les documents joints à ces échantillons, ils proviennent de masses si considérables, qu'on en a déjà exploité, dans la province de Sainte-Catherine, des milliers de kilogrammes. Les affleurements se présentent dans plusieurs localités, et tout porte à penser que ce fer natif est vraiment d'origine terrestre et non pas météorique.

— Du maintien des températures constantes. Deuxième Note de M. A. d'Arsonval.

— Sur l'aberration annuelle et la parallaxe annuelle des étoiles; par M. de Kéricuff.

— Application d'un théorème comprenant les deux principes de la théorie mécanique de la chaleur; par M. Maurice Levy.

— Sur la périodicité des taches solaires; par M. R. Wolf.

— Mesures de l'intensité calorifique des radiations solaires reçues à la surface du sol; par M. A. Crova.

— Des métaux qui accompagnent le fer; par M. A. Terreil. — Les nombreuses analyses que j'ai faites depuis quelques années des principaux minerais de fer et de leurs produits métalliques, m'ont démontré que le fer, à l'exemple du platine, se trouve presque toujours

accompagné, dans ses minerais, de plusieurs métaux que l'on retrouve dans les produits métallurgiques de ce métal, et que j'appellerai les *métaux des minerais de fer.*

Ces métaux, en dehors du manganèse qui a toujours été mentionné, sont principalement les métaux magnétiques de la famille du fer : tels que le *nickel*, le *cobalt* et le *chrome;* et leur présence, que l'on considérait comme caractérisant les *fers météoriques*, se rencontre, d'après mes observations, dans presque tous les minerais de fer.

En dehors de ces métaux des minerais de fer, les fers, les fontes et les aciers contiennent aussi quelques métaux accidentels qui sont : le *cuivre*, le *vanadium*, le *titane* et le *tungstène.*

— Étude chimique du gui (*Viscum album*, Linn.); par MM. H. Grandeau et A. Bouton.

— De l'état électrotonique dans le cas d'excitation unipolaire des nerfs; par MM. Morat et Toussaint.

— Empoisonnement aigu par l'acétate de cuivre ; par MM. V. Feltz et E. Ritter. — *Conclusions :*

« 1° L'acétate de cuivre est plus actif que le sulfate;

2° Les accidents d'empoisonnement sont beaucoup plus intenses et plus longs chez les animaux à jeun;

3° Les boissons et les aliments solides auxquels on incorpore la dose toxique d'acétate de cuivre prennent une saveur telle qu'il est impossible qu'on les puisse avaler sans être averti par elle de la présence du poison ;

4° L'apparition de l'ictère indique que, dans les empoisonnements subaigus par les sels de cuivre, il se produit une supersécrétion biliaire, analogue à celle que nous avons déjà signalée dans les intoxications par l'arsenic, l'antimoine, le phosphore et les substances septiques. »

— De la valeur de certains arguments du transformisme, emprunté à l'évolution des follicules dentaires chez les ruminants; par M. V. Pietkiewicz.

— Sur l'unité des forces en géologie; par M. V.-H. Hermite.

— Sur les crevasses du terrain crétacé; par M. E. Robert.

— M. de Marsilly demande et obtient l'autorisation de retirer du Secrétariat son Mémoire *Sur les lois de la matière.* Mémoire sur lequel il n'a pas été fait de rapport.

— A quatre heures un quart, l'Académie se forme en comité secret.

COMITÉ SECRET

— La section de minéralogie présente, par l'organe de M. Daubrée, la liste suivante de candidats à la place vacante, dans son sein, par suite du décès de M. Ch. Sainte-Claire Deville :

En première ligne, *ex æquo*, et par ordre alphabétique.............	MM. Delesse. Hébert.
En deuxième ligne, par ordre alphabétique..................... ..	MM. Fouqué, Gaudry, Hautefeuille.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu dans la prochaine séance.
La séance est levée à cinq heures trois quarts.

Séance du 19 mars. — L'élection d'un géologue dans la section de minéralogie vient d'avoir lieu. L'Académie était au grand complet. Voici le résultat du scrutin : sur 60 votants, M. Hébert obtient 31 voix, soit exactement la majorité. M. Delesse 28 voix. Il y a eu 1 billet blanc et 2 autres collés par mégarde à deux bulletins. Cette élection a été accueillie avec d'autant plus de plaisir que M. Delesse s'était retiré les sympathies en acceptant de professer dans les Universités catholiques.

(La suite de la séance à la prochaine livraison.)

RENSEIGNEMENTS

AVIS IMPORTANT

L'Union des fabricants pour la protection des marques de fabrique (44, rue de Rennes) s'empresse de porter à la connaissance du commerce l'avis suivant qu'elle vient de recevoir du gouvernement anglais.

Le 1er juillet 1877 étant la date fixée par le Parlement après laquelle les propriétaires de marques de commerce seront sans action pour poursuivre les contrefacteurs de leurs marques, à moins que lesdites marques n'aient été enregistrées auparavant, et comme, d'après l'article 15 du règlement, un délai de trois mois est nécessaire pour cet enregistrement, il est donc indispensable que les dépôts français parviennent à Londres le 15 mars au plus tard.

Comptoir minéralogique et géographique, et laboratoire de chimie pratique. Félix Pisani, 8, rue Furstenberg. Paris.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Firmin Didot et Comp., rue Jacob, 56, a Paris.

Histoire des météores et des grands phénomènes de la nature; par M. J. Rambosson, 3e édition, 1 vol. in-8° raisin de 464 pages, illustré de 90 gravures et de 2 planches chromolithographiques. — Broché : 6 francs; cartonné, tranches dorées : 8 francs.

Les météores et les grands phénomènes de la nature sont la source des connaissances les plus variées, les plus curieuses et les plus généralement utiles. En effet, les phénomènes météorologiques nous pressent en quelques sorte, nous touchent sans cesse, ils nous intéressent dans nos demeures, dans notre alimentation, dans nos vêtements, en un mot, ils influent sur la vie tout entière de l'homme. La météorologie est pour ainsi dire une science d'application universelle, la science par excellence des gens du monde : il n'est, en effet, plus permis à personne d'ignorer ce que c'est que l'atmosphère, le vent, les nuages, la pluie, la neige, la grêle, la foudre, l'arc-en-ciel, etc. L'*Histoire des météores* est donc une bonne fortune pour tout lecteur qui veut s'instruire sans peine. Ajoutons que cet ouvrage peut être utile aux savants aussi bien qu'aux gens du monde, car l'auteur n'a rien négligé de ce que la science a de plus avancé, tout en la mettant à la portée de tous; les nouvelles météorologiques les plus récentes y sont consignées.

Histoire des astres, astronomie pour tous, — 2e édition, revue et augmentée par M. J. Rambosson, lauréat de l'Institut (Académie des sciences et Académie française). — 1 vol. gr. in-8° raisin de 516 pages, illustré de 3 cartes célestes, de 10 planches en couleur et de 63 gravures noires. — Prix : 10 francs.

Librairie de J.-B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19.

Essai d'urologie clinique. — La fièvre typhoïde, par M. le docteur Albert Robin, ancien interne en médecine et en chirurgie des hôpitaux de Paris, chef des travaux chimiques au laboratoire de la Charité. *Paris*, 1877, gr. in-8°, 264 pages. — Prix : 4 fr. 50.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

74328 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

425e Livraison. MAI Année 1877

SOMMAIRE

Pages.

Note sur quelques causes peu connues de détérioration des chaudières à vapeur 451

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*) 459

Alcaloïdes; par M. le docteur O. Hesse. — Le cuivre; par le professeur Bruno Kerl, à Berlin. — La culture des quinquinas ; par M. J. Jobst, à Stuttgard........ 459

Contribution à la connaissance des alcaloïdes du quinquina... 498

Note de M. de Vry. — Sur la cinchonidine ; par M. Pasteur. — Sulfate de cinchonidine et sulfate de quinidine; par M. Bouchardat. — La conquinine; par M. O. Hesse........ 498

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting.......... 507

Sur l'acide hydrodiabenzoïque; par M. P. Griess.— Synthèse des éthers sulfuriques acides des phénols ; par M. E. Baumann. — Présence de l'émodine dans la racine de *Rhamnus frangula*; par MM. C. Liebermann et Waldstein. — Sur les combinaisons orthodinitrées ; par M. A. Laubenheimer.— Sur la brésiline; par MM. Liebermann et O. Burg.— Sur l'oxychlorure de phosphore; par M. Ira Remsen. — Sur l'action de chlorures acides sur les amines tertiaires; par M. W. Michler. — Sur la trinitrobenzine; par M. Paul Hepp.— Sur l'action du trichlorure de benzényle sur le phénol; par MM. O. Dœbner et W. Stackmann. — Synthèse d'acides polybasiques par l'action de l'acide carbonique sur l'acide salicylique; par M. H. Ost........ 507

Note sur les eaux d'égout de Paris; par M. Ch. Lauth........ 517

Note sur l'action de l'acide salicylique dans la fièvre typhoïde; par M. le docteur Albert Robin........ 519

Revue de physique; par M. R. Radau........ 521

Électricité et lumière. — Méthode nouvelle pour déterminer les points de fusion des divers corps. — Nouveau baromètre à siphon. — Absorption des rayons de chaleur par la vapeur d'eau. — Recherches actinométriques........ 521

Des éléments de la vanille naturelle; par MM. Ferd. Tiemann et Wilh. Haarman........ 537

Pages.
Borax exploité en Californie.......... 540
Fixation de l'indigo sur tissus; par M. Prud'homme.......... 542
Conservation du vin.......... 543
Académie des sciences.......... 544

Séance du 19 mars (*suite*). — Observations de température dans l'air et sous des sols gazonnés et dénudés; par MM. Becquerel père et fils. — M. Morin. — Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide; par M. Boussingault. — Actions physiques et mécaniques exercées par les gaz incandescents, etc.; par M. Daubrée. — Réclamation de M. Demole, de Genève, sur l'expérience de Prégny. — Sur un fait singulier de production de chaleur; par M. S. Olivier. — Ammonimétrie; par M. A. Houzeau. — Sur la préparation de l'acétate de magnésie cristallisé et sur la fermentation de ce sel; par M. L. Patrouillard. — Action de l'acide chloro-chromique sur l'anthracène; par M. A. Haller. — Réclamation de M. Grawitz, etc., etc. 544

Séance du 26 mars. — Installation au fauteuil de M. Hébert. — Remarques sur la présence de la benzine dans le gaz de l'éclairage; par M. Berthelot. — Sur la digestion de l'albumen; par M. R. Tieghem. — Sur la transformation du sucre cristallisable en glucose inactif dans les sucres bruts de canne; par M. V. Gayon. — Sur les eaux d'égout de Paris; par M. Ch. Lauth. — Sur les propriétés antiseptiques du bichromate de potasse; par M. Laujorrois.......... 546

Séance du 2 avril. — Recherches expérimentales sur les sulfures naturels; par M. Stanislas Meunier. — Un buste à M. Pouchet, de Rouen. — Sur le sulfure de manganèse; par MM. Clermont et H. Guiot. — Réponse de M. Radziszewski à M. Chevreul, sur l'oxydation des corps organiques. — Sur la répartition de l'acide carbonique du sang entre les globules rouges et le sérum; par M. L. Frédéricq, etc. 548

Séance du 9 avril. — Substitution de la chlorophylle aux sels de cuivre employés pour la coloration des légumes; par M. A. Guillemare. — Sur la présence du zinc dans le corps des animaux et dans les végétaux; par MM. G. Lechartier et F. Bellamy. — Nouveau mode de fabrication des sulfures, des carbonates et des sulfocarbonates; par M. C. Vincent. — Les demandes de M. Maumené à l'Académie. — Nouvelle méthode de M. Troost pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables. — Historique des méthodes à ce sujet; par M. H. Deville. — Sur l'oxydation des sulfures métalliques; par MM. P. de Clermont et H. Guiot. — Nouvelles expériences sur l'action toxique attribuée au cuivre et aux substances contenant du cuivre en combinaison; par M. Galippe, etc., etc.......... 550

Séance du 16 avril. — Sur une tache solaire apparue le 15 avril 1877; par M. J. Janssen. — Recherches sur l'acide iodique; par M. Berthelot. — Nouvelles expériences sur l'origine et la nature de la fièvre typhoïde; par M. J. Guérin. — Sur la divisibilité de la lumière électrique; par M. Jablochkoff. — Découverte d'un port gallo-romain et d'un port gaulois et sur les recherches de M. Kerviler. — Demande à l'Académie de 500 kilogrammes de sulfo-carbonate de potasse. — Sur une nouvelle série de sels acides; par M. A. Villiers. — Expériences démontrant que la septicité du sang putréfié ne tient pas à un ferment soluble; par M. V. Felz. — De l'intoxication par les sels de cuivre; par M. E. Decaisne. — Sur les précautions prises par les tortues contre le froid; par M. J. Bouchard, etc., etc.......... 554

Séance du 23 avril. — Séance publique annuelle et distribution des prix..... 558

Correspondance.......... 560
Lettre de M. Samuel Grawitz.......... 560
Publications nouvelles.......... 560

NOTE SUR QUELQUES CAUSES PEU CONNUES

DE

DÉTÉRIORATION DES CHAUDIÈRES A VAPEUR

L'article que nous avons publié dans notre numéro 423 de mars, p. 331, *Sur une explosion de chaudière à vapeur*, nous a valu la communication du Mémoire suivant qui fait partie du premier *Bulletin de l'Association parisienne des propriétaires d'appareils à vapeur*, p. 34. — M. Maurice Jourdain, en nous l'adressant, nous invite beaucoup à porter l'attention de nos lecteurs sur cette question peu connue et encore mal expliquée de l'emploi de certaines eaux de préférence à d'autres pour l'alimentation des chaudières à vapeur. Nous nous rendons d'autant plus volontiers à son invitation que la Note qu'il nous communique est très-concluante et, qu'au moment où nous allons mettre sous presse, les journaux publient le récit d'un terrible accident arrivée à Messempré (Ardennes) dans l'usine de MM. Boutmy. L'explosion de la chaudière est arrivée sans qu'on en ait jusqu'à présent découvert la cause, et tout nous porte à penser qu'elle serait due, cette fois encore, à l'emploi d'eaux grasses. Dr Q.

L'emploi des eaux aussi pures que possible pour l'alimentation des générateurs de vapeur a toujours été recommandé par les ingénieurs qui s'occupent de chaudières, non-seulement pour éviter l'altération des tôles par les eaux, mais aussi pour éviter la formation de dépôts boueux et surtout solides qui, par leurs mauvaises qualités conductrices, amènent presque inévitablement des coups de feu et des consommations de combustible beaucoup plus considérables qu'elles ne devraient être.

Cette condition pour la bonne marche des générateurs est tellement connue que beaucoup d'usines n'ont pas reculé devant des frais considérables pour se procurer des eaux suffisamment pures, c'est-à-dire, par exemple, se rapprochant des eaux des fleuves, de l'eau de Seine entre autres, qui est une des plus pures.

Malgré ces précautions, il s'est manifesté dans bien des cas, qui n'ont pas été méthodiquement étudiés jusqu'ici, un grand nombre d'accidents, de coups de feu, dont les vraies causes ont été certainement ignorées jusque dans ces derniers temps.

Certes, la négligence des chauffeurs, la mauvaise disposition des foyers, la qualité inférieure des tôles et d'autres motifs analogues ont pu souvent et à juste titre être mis en avant; mais pourtant, à côté de ces défauts bien connus, il s'est présenté d'autres circonstances où aucune de ces objections ne pouvait être invoquée, qui, pendant bien longtemps, ont dérouté la sagacité des constructeurs les plus experts et dont nous croyons bon d'indiquer les causes aux membres de l'Association.

En 1864 furent établies aux forges de M. Borsig, en Silésie (1), pour le service alternatif de deux machines soufflantes de 150 chevaux, deux batteries de trois chaudières disposées de chaque côté de la chambre des machines.

Chacune des chaudières était formée d'un corps cylindrique de 10 mètres de longueur et de 1m.280 de diamètre, avec deux tubes intérieurs de 0m.483 de diamètre, et d'un bouilleur inférieur de 9m.700 de long et 0m.920 de diamètre, relié au corps principal par un cuissard de 0m.457 de diamètre.

L'alimentation des chaudières se faisait au moyen de quatre pompes. L'eau était empruntée à une houillère du voisinage qui, depuis plusieurs années déjà, fournissait aux générateurs une eau jugée convenable pour l'alimentation et était puisée par les pompes dans deux

---

(1) En 1865, M. Weber a publié dans les *Bulletins de la Société d'encouragement de Berlin* un Mémoire très-complet sur les accidents survenus dans cette usine. La relation qui va suivre est extraite de ce Mémoire. Une traduction en a paru en France dans les numéros de mars et d'avril 1867 du *Technologiste*.

bassins où se rendaient également les purges des cylindres et des réchauffeurs des machines soufflantes et l'eau chaude de condensation.

Les chaudières étant installées, après une marche d'essai qui dura quatorze jours, on commença le service régulier du haut-fourneau. Pendant la semaine qui suivit, des fuites commencèrent à se manifester aux joints et aux assemblages; on ne s'en inquiéta pas d'abord; mais les fuites allèrent en augmentant de jour en jour, au point que les chaudières ne purent plus tenir l'eau et que, au bout d'une seconde semaine, on dut éteindre les feux, arrêter la machine et suspendre le travail du haut-fourneau.

En examinant l'intérieur des chaudières, on trouva comme résidu de l'évaporation de l'eau, en partie sous forme sèche sur les parois, et en partie sous forme de boue sur le fond, une poudre gris clair. A l'intérieur du corps de toutes les six chaudières on remarquait d'importantes avaries, dont M. Weber donne la liste effrayante, feuille par feuille; ce sont : des déchirures multiples sur une étendue de trois à vingt-sept rivets, des séparations considérables entre les tôles et les rivets, de forts coups de feu, des feuilles déjetées en dehors, gercées et déchirées, etc.

Toutes ces avaries s'étaient produites sans qu'aucun indice extérieur saisissable ait pu les faire soupçonner; mais des parties de tôles récemment brûlées venaient bien prouver qu'il y avait eu surchauffage des parties inférieures.

Pour découvrir la cause mystérieuse de ces surchauffages on entreprit une série de recherches dans toutes les directions. On analysa l'eau d'alimentation et les résidus sans que les résultats obtenus donnassent aucune explication du phénomène, d'autant plus que, ainsi que cela a été dit, cette même eau, venant d'une houillère, avait été employée déjà pendant bien des années sans aucun accident.

On fit des expériences sur la résistance des tôles gercées, qu'on trouva être de 36 à 40 kilogrammes par millimètre carré; on ne pouvait donc attribuer l'altération des tôles à leur mauvaise qualité.

On essaya alors, pour trois chaudières, de modifier les dimensions de la grille et des carneaux.

En même temps, comme le travail des hauts-fourneaux ne pouvait être interrompu, on installa à la place des chaudières déchirées trois nouvelles chaudières à bouilleurs semblables à celles qui fonctionnaient depuis plusieurs années dans le voisinage de la houillère sans donner lieu à des avaries avec la même eau d'alimentation.

Les dimensions de ces chaudières étaient :

Corps cylindrique : diamètre, 1 mètre; longueur, $14^{m}.500$.

Bouilleurs : diamètre, $0^{m}.720$; longueur, $9^{m}.50$ à 10 mètres.

Deux cuissards de $0^{m}.480$ de diamètre.

Tandis qu'on installait ces chaudières, les trois autres qui avaient été réparées furent mises au feu. Au bout de quatorze jours environ, période pendant laquelle on chauffa avec le plus grand soin, et l'on fit les observations les plus attentives sur le pouvoir évaporatoire, de nouvelles fuites se manifestèrent et s'accrurent en peu de temps, au point d'obliger à nouveau d'interrompre le travail. L'examen de ces chaudières montra encore des avaries graves dans les divers rangs de rivets.

Cependant l'installation des trois nouvelles chaudières étant terminée, on les mit en service; mais celles-ci ne donnèrent pas de meilleurs résultats. Au bout de quarante-huit heures de marche on voyait déjà se manifester les conséquences d'un chauffage inégal ou d'un surchauffage des tôles qui se révélèrent par des fuites et l'échappement de l'eau. Leurs actions se manifestèrent encore par ce fait que le corps cylindrique, reposant en avant sur la plaque de foyer, se soulevait de 500 millimètres, puis retombait; ce mouvement se faisait d'une manière sensible et se répétait avec une telle rapidité à chaque ouverture du foyer que l'on pouvait facilement le suivre de l'œil.

Une modificatiou de la grille, des carneaux et du mode de suspension de la chaudière n'apporta aucun remède à cet état de choses, et, sans nul doute, les nouvelles chaudières n'auraient pas résisté à la destruction si on n'était parvenu à saisir sur l'une d'elles un phénomène extérieur qui a conduit à la découverte du mal qu'il fallait combattre.

Peu de temps après avoir mis en feu cette chaudière sur laquelle on faisait un nouvel essai pour son encastrement dans la maçonnerie, on entendit un bruit sourd et peu après une détonation accompagnée d'un soubresaut violent de la chaudière, comme si elle était sur le point de faire explosion; on s'empressa donc d'éteindre le feu.

L'observation de ce phénomène fit conjecturer que, pour une cause quelconque, l'eau n'avait plus la faculté de mouiller les parois, ce qui ne pouvait être attribué à un manque d'eau suivi d'alimentation, plusieurs personnes ayant en même temps surveillé les tubes de niveau et les robinets de jauge, et ayant constaté que l'eau s'était constamment maintenue à son niveau normal.

L'attention étant éveillée par deux Notes de M. le docteur Bolley et M. Schmidt, ingénieur civil à Vienne, qui toutes deux signalaient des cas de destructions de chaudières causées par l'alimentation avec des eaux de condensation contenant des matières grasses, on fut conduit à examiner si on n'était pas en présence d'un cas analogue.

On rechercha donc la matière grasse dans les résidus de l'évaporation des trois nouvelles chaudières, semblables d'ailleurs à ceux des six précédentes; on essaya de déterminer leur nature, et l'on reconnut que les bassins d'alimentation contenaient des substances grasses provenant des purges et des eaux de condensation.

Après cette découverte, le choix des moyens pour y remédier n'était plus douteux. On lava d'abord les chaudières avec de l'eau pure; puis, comme le lavage ne suffisait pas pour enlever le dépôt, on eut recours à une lessive de soude.

Les bassins furent également débarrassés de toute matière grasse et on ajouta à l'eau une certaine quantité de soude pour saponifier et neutraliser complétement les portions de corps gras qui auraient pu échapper aux lessivages.

Les eaux de condensation n'étant plus amenées dans les bassins, aucun des phénomènes observés ne se représenta, et les additions de soude devenant sans emploi furent supprimées.

Restait à résoudre la question de savoir comment, dans le cas présent, la matière avait pu produire les avaries.

Les parois des chaudières étaient tapissées d'une couche très-mince de dépôts; il s'était formé une poudre douce et légère à laquelle étaient mélangées des masses d'une matière brune cassante. La poudre, qui était en quantité dominante, n'était pas mouillée même par l'eau bouillante à la surface de laquelle elle surnageait; elle paraissait de nature grasse. Quant à la masse compacte, elle renfermait aussi un corps gras et même en plus forte proportion que la poudre; elle contenait en outre des parties dures qui paraissaient avoir éprouvé des modifications de la part d'un feu violent.

La poudre provenant des nouvelles chaudières fut séchée à 100 degrés, puis traitée par l'acide chlorhydrique. La majeure partie de cette poudre fut dissoute avec un dégagement très-vif d'acide carbonique. Deux analyses ont donné pour sa composition la moyenne suivante :

Oxyde de fer et alumine	4.54
Chaux	35.90
Magnésie	8.13
Matière grasse et substance organique	5.44
Matières minérales insolubles	11.56
Acide carbonique et eau	34.43
	100.00

Cette poudre renfermait donc, comme élément dominant, des carbonates de chaux et de magnésie, et, par conséquent, des combinaisons de ces bases avec un acide gras. En outre, on y rencontrait de l'alumine, de l'oxyde de fer avec des masses insolubles renfermant de l'argile, du sable et de la silice libre. Quant au sulfate de chaux, il n'y en avait que des traces.

La masse solide et brune qui était mélangée à la poudre n'était pas assez homogène pour qu'on pût en faire une analyse quantitative; elle renfermait les matières minérales indiquées ci-dessus et de la matière grasse en quantité notablement plus forte que la poudre.

Les poudres trouvées dans les premières chaudières fournirent à l'analyse une composition identique.

En même temps que les analyses, des expériences faites pour se rendre compte de l'influence physique des matières grasses prouvèrent que celles-ci, adhérant au métal, empêchaient la bonne transmission de la chaleur et produisaient dans l'ébullition des décrépitations et de vifs soubresauts.

L'eau employée à l'alimentation n'était pas chimiquement pure et contenait nécessairement du carbonate de chaux, ainsi qu'il résulte de l'analyse du dépôt indiquée ci-dessus. Il pouvait sembler surprenant que la matière grasse ne se trouvât pas saponifiée par le carbonate de chaux et rendue absolument inerte ; mais des expériences synthétiques très-nettes, exécutées suivant la même voie au laboratoire (1), démontrèrent que le savon de chaux formé par ces matières grasses possédait les mêmes propriétés physiques que le corps gras lui-même, et qu'il était peut-être même encore plus nuisible pour le mouillage des tôles, d'abord en augmentant le volume des corps dangereux et surtout en s'étalant d'une manière plus complète sur la tôle.

Il est très-facile de comprendre l'effet produit par ce défaut de mouillage. L'eau glissant sur la tôle sans la mouiller se trouve en grande partie maintenue à l'état sphéroïdal. Dans ces conditions, la tôle peut s'échauffer considérablement sans que sa chaleur se transmette sensiblement à l'eau qui la recouvre sans la toucher. Cet état se maintient jusqu'à ce que la température de la tôle soit suffisante pour brûler le savon calcaire qui l'enduit. A ce moment, la tôle se découvrant brusquement est mouillée par l'eau, ce qui produit une petite explosion partielle et un refroidissement instantané des parties métalliques. Il n'en faut pas davantage pour détériorer les chaudières.

A la suite de ces faits, on reconnut que les mêmes influences avaient déjà été signalées.

C'est ainsi que, dès 1858, M. Renner avait constaté, dans une chaudière alimentée à l'eau de condensation, des dépôts formés d'un savon de chaux et de protoxyde de fer, qui semblait indiquer une détérioration de la tôle.

A peu près vers l'époque où ces accidents se produisirent chez M. Borsig, la Société des ingénieurs allemands avait discuté sur des faits analogues.

L'explication théorique et pratique suggérée par l'examen approfondi des faits vint fixer les incertitudes qui restaient encore dans l'esprit d'un grand nombre de constructeurs.

Il importe, en effet, de remarquer que la présence d'une faible quantité de carbonate de chaux est un fait qui se reproduit pour presque toutes les eaux, et que le plus grand nombre des eaux d'alimentation tient en suspension quelques matières grasses provenant des eaux de condensation et du graissage des machines.

Les expériences faites chez M. Borsig ont prouvé d'une manière incontestable que, dans certaines circonstances, ces matières grasses et le savon calcaire qu'elles peuvent produire étaient susceptibles d'empêcher l'eau de mouiller les tôles et d'amener de très-graves accidents sur les chaudières. Les limites dans lesquelles ces actions peuvent se produire n'ont pas été déterminées, car il est bien certain qu'un grand nombre de chaudières sont journellement alimentées avec des eaux notablement plus grasses et plus calcaires que celles de M. Borsig sans présenter aucun inconvénient. Il semble donc que l'effet ne se produise que lorsque les proportions relatives de carbonate de chaux et de graisse ne dépassent pas un certain chiffre.

L'absence de sulfate dans les dépôts est un fait également à noter, car l'absence de ce sel paraît assez générale dans les accidents analogues; enfin, la présence de la magnésie ne doit pas non plus être omise, car il y aurait peut-être, dans les proportions relatives de ces divers sels, la cause réelle de la formation de ces composés dangereux pour la sécurité des chaudières.

Quoi qu'il en soit, les expériences synthétiques n'ont pas été poussées assez loin pour donner un corps certain à cette théorie; mais il est bon de se tenir en garde contre cet acci-

(1) Voir dans le Mémoire original le détail de ces expériences.

dent possible, et de ne pas rejeter cette explication à cause de la faible quantité de matières grasses et de calcaire, car c'est précisément dans ces conditions que l'action nuisible paraît s'exercer avec le plus d'énergie. Cet exemple prouve en même temps l'utilité d'être maintenu sans cesse au courant des faits qui peuvent se produire dans les chaudières.

Vers la même époque, en effet, MM. Farcot furent victimes d'accidents tout à fait semblables, dont ils ne purent triompher qu'après de longs mois d'études, de recherches de tous genres, et après avoir eu connaissance fortuitement des faits constatés chez M. Borsig.

L'exposé de ces accidents fut relaté dans une communication fort intéressante faite par M. Joseph Farcot à la Société des ingénieurs civils, le 28 juin 1867, que je reproduis ici succinctement :

En juin 1866, MM Farcot installèrent à Pont-Remy, pour la Société linière, un générateur tubulaire de 160 mètres carrés de surface de chauffe, identiquement semblable à un grand nombre d'autres de diverses dimensions. La mise en feu ne présenta aucun incident qui pût les inquiéter; des fuites se manifestèrent durant les premiers jours au ciel du foyer, mais on n'y fit pas grande attention, et après bonne réparation des rivures, on marcha sans interruption pendant plus de deux mois.

A ce moment, vers le 15 septembre, des fuites intenses se déclarèrent presque subitement à toutes les clouures supérieures du foyer intérieur, qui est de section circulaire; on répara à grand'peine ces rivures; le travail demanda quinze jours, puis on remit en feu. On marcha trois jours : le quatrième, fuites nouvelles, identiques aux premières; il fallut recommencer les réparations; elles durèrent encore quinze jours, après lesquels on remit en feu, et vingt-quatre heures après les mêmes fuites eurent lieu en s'aggravant : cela se répéta sept fois consécutives et dura six mois. MM. Farcot et les ingénieurs de la Société linière firent tous leurs efforts pour rechercher la cause de ces accidents indéfinis et identiques. On modifia le foyer, on le changea entièrement de forme, on le renouvela même complétement, ainsi que le faisceau tubulaire ; on augmenta le nombre et la section totale des cuissards qui servent de communication entre le corps inférieur et le réservoir supérieur d'eau et de vapeur; on fit des transformations radicales en modifiant la nature métallique des tôles, des tubes et des rivets en même temps que leur forme ; rien n'y fit, et il fallut se résoudre, après six mois de recherches, à subir le refus de réception de ce générateur, et son remplacement, aux frais de MM. Farcot, par des chaudières ordinaires à bouilleurs. M. Frichot, directeur des usines de Pont-Remy, pensa que c'était la seule solution efficace.

A bout de recherches, MM. Farcot finirent par croire que la nature de l'eau d'alimentation était la cause de tous ces maux. En effet, depuis le commencement des accidents, on observait dans les tubes de verre, indicateurs de niveau, une mousse épaisse se solidifiant facilement, et, sur tout le toit du foyer, une poudre grise impalpable, paraissant calcinée en cet endroit, comme si les tôles y avaient manqué d'eau. Cette poudre était plus blanche dans les autres parties du générateur; étant recueillie et mêlée à de l'eau nouvelle dans un seau, celle-ci présentait le phénomène étrange de ne pas mouiller les mains ni les parois du seau.

De plus, ces messieurs venaient d'apprendre que pendant les premières semaines de marche régulière on avait introduit par précaution dans le générateur une bonne dose journalière de carbonate et de soude, et que c'était seulement depuis la suppression de ce carbonate que les accidents successifs se manifestaient, de même que c'était aussi avant l'emploi de ce sel alcalin que de fortes avaries avaient eu lieu pendant les premiers jours qui avaient immédiatement suivi la mise en feu.

MM. Farcot communiquèrent ces observations à la Société de Pont-Remy; mais on leur répondit, avec toute apparence de raison, que l'eau ne pouvait être pour rien dans ces accidents, puisqu'elle était de même nature et prise dans la même nappe souterraine que celle qui alimente depuis de longues années les autres chaudières de l'usine.

Ces messieurs obtinrent néanmoins, à force d'insistances, que l'on essayerait une dernière réparation et une dernière expérience dans un but de recherche purement scientifique, le rejet de leur générateur de 160 mètres restant d'ailleurs décidé en principe, et que, pour cette expérience, on changerait provisoirement l'eau d'alimentation.

On marcha dans ces nouvelles conditions, et, *depuis cette époque, aucun accident n'est survenu, le générateur a fonctionné et fonctionne sans reproche, à l'entière satisfaction de la Société linière de Pont-Remy.*

MM. Farcot ont fait analyser l'eau de Pont-Remy à l'École des mines ; elle donne environ $0^k.330$ de résidu par mètre cube, et la composition des sels recueillis dans le générateur est analogue à celle des poudres recueillies dans les neuf chaudières de M. Borsig ; l'élément dominant est le carbonate de chaux, qui, mis en présence de la matière grasse provenant du graissage du cylindre et entraînée avec l'eau de condensation, formait le sel gras calcaire, auteur de tout le mal ; en effet, à Pont-Remy, la pompe alimentaire puisait son eau dans la bâche de sortie du condenseur.

En résumé et comme conclusion, MM. Farcot indiquent que c'est le sel gras calcaire qui, à Pont-Remy, dans leur générateur, de même qu'en Silésie, dans les neuf chaudières de M. Borsig, empêchait les tôles d'être mouillées et produisait la destruction des appareils en quarante-huit heures. C'est là l'ennemi caché ou jusqu'à présent inconnu dont MM. Farcot ont cru devoir signaler l'existence, persuadés qu'il a dû antérieurement, en bien des circonstances, être pour nombre de constructeurs et d'ingénieurs la cause de désastres immérités. La formation de ce sel est à craindre toutes les fois que des eaux puisées dans des terrains calcaires se trouvent en présence de matières grasses, et il n'est pas nécessaire pour cela que les eaux soient très-chargées de sels minéraux, puisque l'eau de Pont-Remy ne donne par mètre cube que $0^k.330$ environ de résidu total, comme l'eau de Seine au pont Notre-Dame. D'après les analyses des incrustations et des poudres extraites des chaudières de Silésie et de celles de Pont-Remy, MM. Farcot pensent que la formation du sel gras calcaire nuisible a lieu surtout quand les résidus ordinaires d'évaporation sont presque entièrement composés, pour les huit ou neuf dixièmes, de carbonate de magnésie et de carbonate de chaux, car c'est là le caractère particulier le plus saillant que présentaient chimiquement les dépôts naturels des générateurs.

Des faits plus récents viennent encore affirmer cette influence pernicieuse de la graisse.

En 1871, une sucrerie importante s'installait avec onze générateurs cylindriques, à foyer extérieur avec retour tubulaire à l'intérieur de la chaudière.

L'alimentation se faisait avec l'eau de condensation des machines; l'eau employée pour la condensation était puisée dans la Marne.

Au commencement de la campagne, après trois semaines de marche pendant lesquelles on n'avait observé aucun fait anormal, en trois jours, trois générateurs furent mis hors de service. Dans chacun d'eux la tôle du coup de feu s'était fendue circulairement sur une longueur de un mètre et à une distance de dix centimètres environ de la rivure arrière.

Toutes les chaudières étant indispensables à l'exploitation, on fit remplacer immédiatement les tôles qui avaient été fendues; mais les accidents n'en restèrent pas là, et pendant la durée de la campagne, des fentes absolument semblables se produisirent dix-neuf fois, et furent successivement réparées sans qu'on pût se rendre compte de la cause qui amenait cette série d'avaries. Le travail ne pouvait être interrompu, et il fallait marcher à tout prix.

Enfin, un ingénieur de Fives-Lille ayant été consulté sur ces faits qui paraissaient si extraordinaires, attribua les accidents à la nature même des eaux employées pour l'alimentation, qui devaient produire des effets analogues à ceux que j'ai déjà cités.

Sur son conseil alors, on cessa d'alimenter les chaudières avec de l'eau de condensation, et on se servit de l'eau provenant du triple effet.

A partir de ce moment, aucun nouvel accident ne fut signalé, et, pendant trois années consécutives, les générateurs étant alimentés avec cette même eau se comportèrent parfaitement bien.

Mais, au commencement d'avril 1875. le triple effet ayant dû être arrêté pour une réparation, on alimenta de nouveau les chaudières, par inadvertance, avec de l'eau de condensation. Trois jours après, deux chaudières perdant toute leur eau durent être arrêtées, et l'on constata que les tôles du coup de feu étaient fendues exactement de la même façon.

J'ai pu cette fois me rendre sur place et examiner moi-même le phénomène.

Les tôles des chaudières étaient d'apparence parfaitement propre, sans la moindre trace

d'incrustations calcaires; mais on y trouvait une masse assez grande d'une poudre fine et grisâtre.

Cette poudre est savonneuse; mise dans l'eau, elle ne s'y mélange pas et reste à la surface; retirée de l'eau, elle est sèche; en s'en enduisant les mains et versant de l'eau dessus, celle-ci se met en goutte et ne mouille absolument pas la main.

Cette poudre, comme on le voit, est bien la même, comme aspect, que celles de Silésie et de Pont-Remy.

L'Association, ne voulant pas s'en tenir là, a fait analyser la poudre et les eaux par M. L'Hôte, préparateur de M. Péligot, au Conservatoire des arts et métiers.

L'analyse de la poudre a donné les résultats suivants :

Carbonates de chaux et de magnésie	77.95
Sulfate de chaux	3.36
Eau	0.85
Sable et argile	7.80
Matière grasse	0.10
Matière organique brune non définie	9.10

Cette poudre, comme on le voit, a de grandes analogies avec celles déjà analysées, et la seule différence est qu'elle contient du sulfate de chaux qui n'avait pas été rencontré chez les autres.

Il n'est donc malheureusement pas encore possible de tirer une conclusion de cette analyse et de fixer exactement la nature des eaux qui peuvent produire les accidents qui nous occupent.

Il faut, en tout cas, se rappeler que les accidents de cette nature cessent immédiatement par l'emploi du carbonate de soude dans les eaux d'alimentation, sans rien modifier aux autres conditions; une quantité très-faible suffit pour produire la destruction des graisses. Le remède est donc extrêmement simple; mais, je le répète, la présence de la graisse et la composition des eaux doivent concourir pour amener ces résultats fâcheux. Il serait, en effet, impossible d'employer les condenseurs à surface si ces accidents étaient constants, puisque les matières grasses s'y accumulent rapidement, et qu'il m'a été donné de constater sur des bateaux à vapeur de rivières pourvus de condenseurs de ce genre la formation dans la chaudière de dépôts spongieux presque entièrement formés de matières grasses, brûlant facilement et ne produisant pourtant aucun des accidents des chaudières de M. Borsig et de M. Farcot.

Cependant, il est bon d'ajouter que les inconvénients de la graisse sur les chaudières alimentées à l'eau distillée comme sur les navires ont depuis longtemps été signalés et prévenus.

C'est ainsi que sur les paquebots de la Compagnie transatlantique, qui marchent avec des conducteurs à surface, on ajoute à l'eau dans les chaudières du carbonate de soude en quantité suffisante pour saponifier les graisses, et, par conséquent, détruire leur effet nuisible.

Ainsi la même cause a trouvé le même remède, et je crois bon de le signaler aux membres de l'Association.

Ces faits prouvent en même temps, malgré le manque de précision de l'explication qu'on a donnée, qu'on ne saurait trop se mettre en garde contre les dangers que peuvent produire *dans certains cas, en présence de certaines eaux*, les matières grasses dans l'intérieur des chaudières.

Aujourd'hui surtout qu'on propose un nombre considérable de désincrustants de toutes sortes, et dont la plupart n'ont qu'un effet fort douteux, il est prudent de ne les employer qu'avec une grande réserve, lorsque leur composition n'est pas connue, car ils pourraient devenir la cause d'accidents analogues à ceux que je viens de rapporter. Les matières grasses, qui s'y trouvent, en effet, trop fréquemment, peuvent empêcher les dépôts d'adhérer, mais elles peuvent également empêcher l'eau de mouiller les tôles et causer des accidents graves. Il ne serait pas surprenant que des explosions aient été produites par des causes semblables.

Du reste ce point si délicat de l'alimentation des chaudières appelle encore l'étude atten-

tive des chimistes. L'eau distillée elle-même, la plus pure et sans la présence de matières grasses, ne paraît pas devoir être recommandée pour l'alimentation.

Bien que les faits sur lesquels on s'appuie pour rejeter son emploi dans ces conditions ne soient pas très-bien établis, néanmoins les ingénieurs maritimes les plus réputés de France et d'Angleterre en proscrivent l'emploi ou plutôt l'additionnent toujours d'une petite quantité de carbonate de soude (1).

On accuse l'eau distillée absolument pure d'attaquer le fer et d'amener sa détérioration rapide (2). Un tel effet n'aurait rien de bien surprenant au point de vue de l'analogie. On a démontré, en effet, depuis bien longtemps que l'eau distillée pure attaquait rapidement certains métaux comme le plomb; l'eau de pluie elle-même, bien que contenant un peu d'azotate d'ammoniaque, le dissout en proportion assez sensible pour produire des effets toxiques, et, à côté de cela, l'eau légèrement calcaire laisse le métal absolument inattaqué.

M. Peligot a attribué le fait de l'attaque du fer par l'eau distillée à la présence de l'acide carbonique. Cependant l'acide carbonique existe au même degré dans les eaux ordinaires, et la chaleur le fait disparaître promptement. Néanmoins il semble que cette opinion n'est pas sans fondement, car Berthier, analysant des cloques formées dans des tuyaux en fonte servant de conduite à de l'eau distillée, a trouvé comme résultat :

Protoxyde de fer	21.00
Peroxyde de fer	58.00
Acide carbonique	5.00
Eau	14.25
Silice	1.33

Enfin, des expériences nombreuses faites par un Anglais, M. Milln, sur les chaudières de la marine royale, alimentées avec de l'eau provenant de condenseurs à surface, prouvent également l'influence pernicieuse de l'eau distillée sur la tôle.

Cette action corrosive ne peut donc être niée, et nous devons en conclure que l'emploi de l'eau distillée pure doit être banni comme dangereux de l'alimentation des chaudières à vapeur.

---

(1) Cette addition, due sans doute à l'observation qu'on a faite de son action favorable, est justifiée dans la note suivante.

(2) Nous avons publié dans le *Moniteur scientifique*, année 1857, page 267, et dans le numéro plus récent de décembre 1873, page 1057, le Mémoire d'un chimiste anglais, M. Medlock, qui a trouvé la cause pour laquelle l'*eau distillée elle-même* peut attaquer certains métaux tels que le plomb et le fer. C'est que ces eaux contiennent du nitrite ammonique.

En effet, lorsqu'une eau renferme des matières organiques azotées, ces dernières, par leur décomposition ou putréfaction, donnent naissance à de l'ammoniaque; l'ammoniaque, en contact avec l'oxygène de l'air, et en présence de certaines substances qui ozonisent cet oxygène, les métaux, par exemple, d'après Schœnbein, s'oxyde et se convertit en acide nitreux, d'où la formation du nitrite ammonique.

Ajoutons que des expériences convaincantes ont donné la preuve de ce que nous venons d'expliquer. Ainsi, Medlock, pour déterminer si le nitrite ammonique est réellement la cause de la dissolution du plomb ou du fer, distilla dans un alambic 100 litres d'eau de la Tamise, additionnés de quelques grammes de potasse caustique. L'eau distillée la première avait une réaction alcaline, et après que toute l'ammoniaque se fut dégagée (10 litres environ), l'eau qui suivit était pure et absolument sans action sur les métaux, ce qui n'arrivait pas avec la même eau distillée sans addition d'alcali.

Nous avons cru devoir reproduire cette Note pour donner l'explication de l'action de certaines eaux sur les métaux, car, en vérité, il serait trop drôle de dire avec M. Dumas, après avoir constaté, sans l'expliquer, l'action de l'eau distillée sur le plomb (voir *Moniteur scientifique*, décembre 1873, p. 1057) : « L'eau absolument pure est un agent au sujet duquel tout n'est pas connu, et dont les propriétés diffèrent, je ne crains pas de le dire, plus qu'on ne le croit de celles de l'eau commune. » Nous croyons donc qu'en additionnan les eaux distillées d'un peu d'alcali, on pourra s'en servir sans aucun danger, et que les proscrire serait un véritable contre-sens scientifique.

Dr Q.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. HOFMANN.)

SUITE. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31; février, p. 198; mars, p. 268, et avril, p. 380.

Alcaloïdes.

Par M. le docteur O. HESSE.

Le groupe des bases végétales, ou des alcaloïdes, s'est enrichi de nombreuses découvertes pendant le cours des dix dernières années. Il est vrai que l'on n'est pas encore parvenu à préparer synthétiquement les matières importantes rangées sous cette rubrique, mais les résultats de quelques essais permettent d'espérer qu'ici, comme dans d'autres branches, la chimie saura faire une concurrence énergique à l'action merveilleuse de la nature.

C'est surtout le nombre des alcaloïdes qui s'est augmenté; cependant nous ne pouvons citer ici que les découvertes les plus importantes; pour plus de détails, nous renvoyons aux sources bibliographiques que nous indiquons et surtout aux comptes-rendus annuels de chimie. La tâche que nous avons à remplir ne nous permet pas de nous étendre davantage.

Morphine. — Cette base végétale importante se trouve, on le sait, dans la sève laiteuse des capsules de pavot. C'est quatorze jours avant leur maturité que la proportion de cette base atteint son maximum. Quand on irrite les capsules ou quand on y pratique une incision, les places blessées laissent écouler un suc assez épais, blanc, devenant rapidement brun à l'air; ce suc, recueilli par des procédés convenables (à l'air, à une douce chaleur, ou par addition de matières solides), est mis en formes et livré au commerce, sous le nom d'*opium*. Cette fabrication est originaire de l'Égypte, de l'Asie-Mineure, de la Perse et de l'Inde; Jul. Jobst (1) a cherché à l'acclimater dans le Wurtemberg, où l'on cultive le pavot sur une vaste échelle pour la préparation de l'huile. Jobst a préparé un opium exempt de graines de pavots et de parties de plantes; cet opium contenait 13 pour 100 de morphine, c'est-à-dire plus que n'en contient le meilleur *bojaditsch*. Schwend s'exprime tout aussi favorablement sur la possibilité de préparer cette drogue en Allemagne (2). Comme précédemment O. Desaga (3), Schwend fait une communication détaillée sur la fabrication de l'opium et sur la culture du pavot. Ce dernier calcule que 1 hectare de terre ensemencé en pavots fournit 750 kilogrammes de graine de pavot et 10 kilogrammes d'opium.

Dans quelques contrées de la Silésie, où l'on cultive le pavot, on a, d'après le rapport de la chambre de commerce de Breslau pour 1870, obtenu un opium contenant de 13 à 14 pour 100 de morphine. De même, sur les bords du Rhin, en Autriche (surtout sur les domaines du prince de Schwarzenberg), en Espagne, dans le nord de l'Amérique et en Australie, on a fait des essais qui ont donné d'excellents résultats. Déjà en 1848, G. Merck, près de Darmstadt, avait préparé un opium contenant 16 pour 100 de morphine; cependant, Merck, à la suite de ses derniers essais, ayant obtenu (4) une fois un opium qui contenait à peine 2 pour 100 de morphine et une autre fois un produit ne renfermant que 7 pour 100 de cet alcaloïde, estime

(1) Jobst. *Gewerbeblatt aus Würtemberg*, 1869, p 308, *N. Repert. f. Pharm.*, t. XXI, p. 1.

(2) Schwend. *N. Jahrb. f. Pharmac.*, t. XXXIX, p. 74 à 96.

(3) Oscar Desaga. *Ueber den Anbau des orientalischen Mohn und Gewinnung des Opiums auf einheimischen Boden*. Karlsrhue, 1868.

(4) Merck. *N. Jahr. f. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 65.

que l'industrie de l'opium ne peut se soutenir en Europe, surtout à cause des salaires élevés qu'elle comporte (1). Selon Merck aussi, toutes les régions ne sont pas également propres à la culture du pavot destiné à la fabrication de l'opium, car la qualité du produit dépend de la nature du sol. Ce qui le prouve surtout, c'est que, en Égypte, dans le pays d'où le pavot tire son origine, l'opium, malgré des conditions climatériques favorables à la plante, n'est pas aussi riche qu'en Turquie.

Cependant, on a constaté que la qualité inférieure de l'opium d'Égypte dépend principalement de l'absence de soins habituelle, en Égypte, dans la récolte de ce produit important. Gastinel (2), dans ce même pays, a su préparer un opium contenant de 9 à 10 pour 100 de morphine et par conséquent comparable, sous le rapport de la richesse, aux meilleurs produits turcs.

Les conditions climatériques, au moment de la récolte de l'opium, ne sont pas moins importantes que la nature du sol, dont on ne saurait nier l'influence. Quand il survient de la pluie aussitôt que les capsules ont été incisées, le suc qui s'écoule est entraîné par lavage et perdu. Il en est de même lorsque les pluies ont duré quelque temps avant la récolte, parce que, dans ce cas, le suc est trop aqueux ou trop étendu et s'écoule facilement de la capsule.

La violence du vent et l'abondance de la rosée nuisent également à la production de l'opium. Lorsqu'un temps sec et chaud préside à la récolte, le rendement est moins abondant, mais l'opium est généralement plus riche en morphine.

Il faut tenir compte aussi du degré de maturité; si vous récoltez trop tôt, les capsules sont facilement déchirées; trop tard, la morphine, comme l'auteur l'a trouvé (3), diminue en même temps que le pavot mûrit et finit par disparaître. Voilà pourquoi Aubergier (4), en 1844, a obtenu d'un pavot blanc pour première récolte un opium contenant 8.57 pour 100 de morphine et un opium qui n'en contenait que 1.52 pour 100 comme seconde récolte pratiquée huit jours plus tard.

Bien que la préparation de l'opium en Allemagne et dans le nord de l'Amérique se trouve aux premières phases de son développement, elle a déjà subi des modifications qui n'ont pas été heureuses. Dans l'Amérique du Nord, ainsi que dans le Wurtemberg, on a cherché à abréger l'opération pénible de la cueillette de l'opium en comprimant immédiatement tout le pavot ou des parties de cette plante et en desséchant le suc ainsi obtenu. Le produit préparé d'après cette méthode ne contient que très-peu de morphine; on ne peut en tirer parti.

Bien qu'en Allemagne, jusqu'à présent déjà, on ait obtenu de notables quantités d'opium, le rendement a cependant été trop faible pour exercer une influence quelconque sur le marché ou pour faire abandonner l'opium turc comme source de morphine.

Le compte-rendu de J.-M. Stœckel indique combien la culture de l'opium était importante dans l'Asie-Mineure (5). La récolte, en 1871, était environ de 7,000 *couffes;* en 1872, elle était à peu près de 4000 ou 5000 *couffes.* 1 couffe vaut environ 60 kilogrammes, 1 $^1/_2$ couffe égale une *caisse.*

Du mois de janvier au mois de juin, on a exporté de Chine :

		1871	1872
A destination	de l'Angleterre	841	1102
—	de l'Amérique du Nord	408	480
—	du continent par la voie hollandaise	592	704
—	de Singapour et de la Chine	100	466

(Ces chiffres se rapportent à des caisses d'opium.)

---

(1) L'époque de la récolte de l'opium en Allemagne est précisément celle où les travaux de la campagne exigent le plus grand nombre de bras; aussi, Jobst pense-t-il que l'on ne doit occuper à la récolte de l'opium que les personnes incapables de rendre d'autres services.

(2) Gastinel. *Officieller Ausstellungsbericht :* DIE ARZNEIWAAREN (*Compte-rendu officiel de l'Exposition :* LES DROGUES). Rapport de Schroff, p. 43.

(3) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, suppl., t. VIII, p. 332.

(4) Aubergier, Gmelin. *Chemie.*, t. VIII, p. 1326.

(5) Stœckel. *Handelsbeilage zur Allgemeinen Zeitung* du 10 août 1872.

Le *Tschikintè*, c'est-à-dire (1) l'opium extrait de la *Roba commune*, sert généralement, en Allemagne et en France, à la préparation de la morphine.

Cependant, pour rendre la fabrication de la morphine indépendante de la récolte de l'opium, on a proposé de traiter les capsules de pavot pulvérisées, d'après la méthode dont Mohr fait usage pour préparer la morphine; on obtiendrait ainsi jusqu'à 0.3 pour 100 de morphine (2).

Les premières méthodes sont encore celles les plus généralement employées pour la préparation de la morphine. Cependant, on croit pouvoir faciliter l'extraction de cet alcaloïde en traitant l'opium dès le début par de l'essence de térébenthine chaude (Gobley) (3), ou par la benzine bouillante (J. Maisch) (4). Par-là on évite dans le traitement ultérieur le caoutchouc et la narcotine, substances qui incommodent beaucoup de personnes.

L. Schachtrupp (5) recommande de traiter l'opium par un excès de solution de carbonate de soude, de dessécher la masse et d'éliminer, par le benzol chaud, les parties qui s'y dissolvent. Le résidu, desséché de nouveau et chauffé avec de l'eau et de l'acide acétique concentré, est filtré sur une toile; la partie insoluble est traitée de nouveau de la même manière; les extraits réunis sont évaporés jusqu'à ce que leur poids soit le double de celui de l'opium employé et précipités par l'ammoniaque. La morphine, rassemblée après un temps assez long, est redissoute dans l'acide acétique, précipitée par l'ammoniaque et — purification finale — dissoute dans l'alcool amylique bouillant, d'où elle se dépose en cristaux, par refroidissement.

Quant aux sels de morphine, l'acétate dont on s'était servi jusque dans ces dernières années est de plus en plus abandonné, sans doute parce qu'il perd facilement un peu d'acide acétique et que la solution se trouble. Cependant, il semble agir d'une manière plus efficace que le chlorhydrate ($C^{17}H^{19}NO^3, HCl + 3H^2O$) proposé comme succédané de l'acétate.

A. Mathiessen et C.-A.-R. Wright (6) ont fait cette importante découverte : En chauffant avec de l'acide chlorhydrique la morphine, douée, on le sait, de propriétés calmantes, on obtient de l'*apomorphine* $C^{17}H^{17}NO^2$, dont le chlorhydrate est un émétique non irritant; il se dégage de l'eau. On peut aussi préparer l'apomorphine au moyen de la codéine, d'après la réaction suivante :

$$C^{18}H^{21}NO^3 + HCl = CH^3Cl + H^2O + C^{17}H^{17}NO^2.$$

Enfin, selon E.-N. Mayer (7), on obtiendrait le même alcaloïde en faisant réagir le chlorure de zinc sur la morphine.

L'apomorphine est une masse amorphe, blanc de neige, verdissant rapidement à l'air, tandis que son chlorhydrate est assez stable et se sépare en jolis cristaux.

D'après les plus récentes recherches que Wright et Mayer (8) ont faites sur la morphine et sur ses dérivés, il faudrait quadrupler la formule précédente de l'apomorphine et doubler celle de la morphine. En chauffant le chlorhydrate de morphine avec le chlorure de zinc, on détermine la polymérisation de l'alcaloïde; il se produit une série de bases amorphes facilement altérables, parmi lesquelles se trouve l'apomorphine. De même, l'acide sulfurique avec la morphine produirait successivement la trimorphine $C^{102}H^{114}N^6O^{18}$ et la tétramorphine $C^{136}H^{152}N^8O^{24}$.

---

(1) La *Roba commune* se trouve aux environs de Afioun Caraissar, de Taunkauli et de Uschak ; l'opium de cette provenance affecte la forme de grands pains : il contient de 7.5 à 9 pour 100 de morphine. Sous le nom de *Yerli*, on désigne un opium moyen que l'on récolte dans la contrée de Kirkagatsch, Kiutahia et d'Akhissar ; enfin, le meilleur opium est nommé *Bojaditsch* parce qu'on le prépare dans une localité de ce nom.

(2) *Neues Jahr. f. Pharm.*, *t.* XXXIX, p. 152.

(3) Gobley. *Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 704.

(4) Maisch. *Pharm. Centralanzeiger*, 1873.

(5) Schachtrupp. *Archiv. Pharm.* [2], t. CXXXII, p. 1.

(6) Matthiessen et Wright. *Ann. Chem. Pharm.*, suppl., t. VIII, p. 70.

(7) Mayer. *Ber. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 121.

(8) Wright et Mayer. *Ber. chem. Ges.*, t. V, p. 1109.

L'acide phosphorique exerce une action analogue ; d'autre part, sous l'influence de certains mélanges, tels que celui de phosphore et d'acide iodhydrique, il se produit des réactions encore plus compliquées.

Pseudomorphine $C^{17}H^{19}NO^4$. — La pseudomorphine retrouvée par l'auteur (1) dans l'opium, lorsque l'existence de cet alcaloïde avait été mise en doute par plusieurs chimistes, forme, après cristallisation dans l'alcool, une poudre micro-cristalline; mais, précipitée de ses solutions aqueuses, elle est blanche; amorphe, semblable à l'hydrate d'alumine; étendue sur des lames de verre, elle fournit des plaques blanches, cassantes; Jobst en a préparé à cet état. A l'encontre de la morphine, la pseudomorphine forme avec les acides des sels presque tous difficilement solubles : tel est, par exemple, le chlorhydrate $C^{17}H^{19}NO^4,HCl + H^2O$, qui se dissout dans 70 parties d'eau froide; tel le sulfate $2C^{17}H^{19}NO^4, H^2SO^4 + 6H^2O$, qui exige 422 parties d'eau froide et dont les cristaux ressemblent beaucoup à ceux du gypse; tel l'oxalate $2C^{17}H^{19}NO^4, C^2H^2O^4 + 6H^2O$, qui demande, pour se dissoudre, 1940 parties d'eau froide. L'auteur croit que l'oxymorphine que Schützenberger (2) a obtenue en faisant réagir l'azotite d'argent sur le chlorhydrate de morphine est identique avec la pseudomorphine. Le *nouvel* alcaloïde que G. Nadler (3) a récemment préparé au moyen de la morphine et de l'oxyde de cuivre ammoniacal présente aussi une grande analogie avec la pseudomorphine; tandis que les substances que E.-L. Mayer (4) a produites au moyen de l'acide nitreux, puis avec l'alcool ou l'eau à l'ébullition, diffèrent évidemment de la pseudomorphine.

Codéine $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$. — Jul. Jobst (5) a trouvé dans l'opium de Turquie 2.02 à 0.3 pour 100 de codéine; dans l'opium de Wurtemberg, il en a trouvé à peu près 0.1 pour 100.

D'après les essais de Matthiessen, Burnside et Wright (6), la codéine doit être considérée comme de la méthyl-morphine $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3$; sous l'influence de l'acide chlorhydrique, elle se transforme d'abord en *apocodéine* (méthyl-apomorphine). Quand on continue la réaction, elle perd le groupe méthylique et donne de l'apomorphine. D'après l'essai de Legg, l'apocodéine est un émétique faible.

Du reste, selon Matthiessen et Wright, quand on chauffe le chlorhydrate de codéine avec l'acide chlorhydrique concentré au bain de parafine, il se forme un produit intermédiaire, le *chlorocodide*, $C^{18}H^{20}ClNO^2$, qui, précipité de sa solution par le bicarbonate de sodium, forme une poudre blanche amorphe. Cette substance, traitée longtemps par l'acide chlorhydrique, se transforme en chlorure de méthyle et en apomorphine :

$$C^{18}H^{20}ClNO^2 = CH^3Cl + C^{17}H^{17}NO^2.$$

Inversement, quand on chauffe le chlorhydrate de chlorocodide entre 130 et 140 degrés avec douze ou quinze fois son poids d'eau, la codéine est régénérée :

$$C^{18}H^{20}ClNO^2,HCl + H^2O = HCl + C^{18}H^{21}NO^3,HCl.$$

Wright (7) a récemment avancé qu'il faut doubler la formule ordinaire de la codéine. Lorsque la codéine se combine avec l'iodure de méthyle, son action physiologique diminue; en sorte que A. Crum, Brown et Th.-R. Fraser (8), en administrant de la codéine à des lapins, à la dose de 15 grains, en solution aqueuse, sous forme d'injection, ne purent observer aucune action mortelle.

---

(1) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLI, p. 87, et t. suppl. VIII, p. 267.
(2) Schützenberger. *Chemisches Centralblatt*, 1865, p. 1088.
(3) Nadler. *Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* t. XI, p. 12.
(4) Mayer. *Ber. chem. Ges.*, t. IV, p. 122.
(5) Jobst. *N. Repert. f. Pharm.*, t. XXI, p. 4.
(6) Matthiessen, Burnside et Wright. *Ann. Chem. Pharm.*, suppl. t. VII, p. 177 et 364, et t. CLVIII, p. 131.
(7) Wright. *Ber. chem. Ges.*, t. VI, p. 268.
(8) Brown et Fraser. *Chem. News*, t. XVIII, p. 232.

Narcotine. — Wertheim avait supposé que la narcotine était un mélange de bases homologues. Cette supposition n'a pas été confirmée : Matthiessen et Foster (1) d'une part, l'auteur (2) de l'autre, ont prouvé que la narcotine pure présente la composition $C^{22}H^{23}NO^7$.

La narcotine s'offre fréquemment sous forme de mélange avec la papavérine : l'auteur l'en sépare au moyen des oxalates; la papavérine cristallise, mais la narcotine reste dans la liqueur-mère, et, après précipitation par l'ammoniaque, on l'obtient à l'état de pureté en la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

Matthiessen et Wright ont montré que la narcotine contient dans sa molécule trois groupes de méthyle qui peuvent être enlevés par traitements successifs au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide iodhydrique; on obtient un résidu qui porte le nom de *nornarcotine* (par abréviation pour narcotine normale). La narcotine est donc de la triméthyl-nornarcotine. La nornarcotine est amorphe, insipide, mais peut-être ses effets physiologiques sont-ils plus énergiques que ceux de la narcotine cristallisée, si toutefois l'on peut admettre comme règle générale que l'entrée du groupe méthylique dans le *complexus* atomique d'un groupe alcaloïde en diminue l'effet physiologique. Matthiessen et Wright ont montré de plus que la narcotine chauffée avec de l'eau à 200 degrés se décompose, conformément à l'équation suivante, en cotarnine et en méconine :

$$C^{22}H^{23}NO^7 = C^{12}H^{13}NO^3 + C^{10}H^{10}O^4.$$

Ces chimistes expliquent ainsi la présence de la méconine dans l'opium; mais, en admettant cette hypothèse, il faudrait aussi supposer que l'opium contienne de la cotarnine, et jusqu'à présent on n'y a pas trouvé de traces de cet alcaloïde.

Thébaïne $C^{19}H^{21}NO^3$. — L'auteur a séparé cette base, au moyen de l'acide tartrique, d'autres bases qui l'accompagnaient; il a montré que la thébaïne forme des sels qui cristallisent très-bien. Il a prouvé, en outre, que la thébaïne, chauffée avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'au point d'ébullition se décompose en deux bases isomères : la *thébénine*, qui se forme la première, et la *thébaïcine.* Ces deux bases sont amorphes et s'altèrent très-rapidement à l'air; mais, combinées avec les acides, elles sont plus stables.

A l'aide de ces dernières combinaisons, il est très-facile d'obtenir les sels de thébénine cristallisés : le sulfate particulièrement se distingue par sa difficile solubilité.

Cryptopine. — Cette base, découverte par T. et H. Smith (3), n'a pas encore été obtenue à l'état de pureté; mais l'auteur l'a séparée de la protopine $C^{20}H^{19}NO^5$ qui l'accompagne, et il a reconnu que sa composition était représentée par la formule $C^{21}H^{23}NO^5$. La cryptopine se dissout très-difficilement dans l'alcool, dans l'éther, dans la benzine, et encore moins dans le chloroforme; elle colore immédiatement en un beau violet bleu l'acide sulfurique contenant du sesqui-oxyde de fer, tandis que cette coloration ne se produit pas immédiatement si l'acide est pur. Elle forme, avec les acides étendus, des sels qui se séparent à l'état gélatineux parfait et qui conservent fréquemment cette forme. Parmi ces sels, il faut citer particulièrement : le chlorhydrate, composé généralement selon la formule $C^{21}H^{23}NO^5, HCl + CH^2O$; l'oxalate acide $C^{21}H^{23}NO^5, C^2H^2O^4$, et le tartrate acide $C^{21}H^{23}NO^5, C^4H^6O^6 + H^2O$. Ce dernier sel se dissout très-difficilement dans l'eau froide; il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré (où se dissout très-facilement le tartrate acide de thébaïne, qui est, lui aussi, très-difficilement soluble dans l'eau).

Comme la cryptopine (de Smith), selon Harley (4), produit les effets d'un hypnotique et d'un excitant, comme elle cause aussi l'agrandissement de la pupille, il est possible que la médecine saura faire usage de cet alcaloïde.

Papavérine. — $C^{21}H^{21}NO^4$: telle est la formule que l'auteur donne à la papavérine. Pour la

(1) Matthiessen et Foster. *Ann. Chem. Pharm.*, t. suppl. I, p. 330, et t. II, p. 377.
(2) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, suppl. t. VIII, p. 284.
(3) Smith. *Pharm. Journ. Trans.* [2], t. VIII, p. 295 et 716.
(4) Harley. *The old vegetable Neurotics.* London, 1869.

préparer, on s'est servi de la propriété qu'elle possède de ne pas neutraliser l'acide acétique : on obtient un mélange de narcotine et de papavérine, de ce mélange on sépare la papavérine au moyen de l'acide oxalique, on dissout l'oxalate dans l'eau bouillante et on le laisse cristalliser; enfin, on fait cristalliser la base libre dans l'alcool porté à l'ébullition; la papavérine, ainsi purifiée, ne se colore que difficilement en bleu par l'acide sulfurique, coloration que l'auteur de la découverte de cette base, G. Merck, vit se produire si facilement chez cet alcaloïde. La papavérine se dissout même dans l'acide sulfurique concentré, sans coloration, pourvu que l'on opère avec précaution. Traitée par l'acide nitrique étendu, la papavérine se transforme très-facilement en nitropapavérine qui, possède la même composition centésimale que la nitrocryptopine; cependant, la nitropapavérine contient une molécule d'eau qu'elle perd généralement en se combinant avec les acides. De là :

$$\text{Nitrocryptopine} = C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5;$$
$$\text{Nitropapavérine} = C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5 = C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4 + H^2O.$$

Leidesdorf (1) a cru devoir recommander la papavérine comme un remède excellent pour le manque de sommeil, surtout chez les personnes dont l'esprit est agité. Cette base a été adoptée pendant quelque temps par les médecins, mais elle est maintenant presque complétement abandonnée, parce qu'elle n'exerce qu'une action très-faible, ainsi qu'on l'a reconnu plus tard.

Il en est de même de la narcéine, pour laquelle Claude Bernard ne trouvait pas autrefois de paroles assez élogieuses.

Outre ces bases, l'auteur (2) a extrait de l'opium les alcaloïdes suivants :

Laudanine $C^{20}H^{25}NO^4$. — Découverte en 1870; cristaux granuleux, incolores, qui se dissolvent facilement dans l'alcool bouillant, difficilement dans l'alcool froid. La laudanine forme avec les acides des sels qui cristallisent généralement bien; elle se dissout aussi dans les lessives alcalines, mais elle en est précipitée par addition de solutions de potasse ou de soude. Cette base est contenue à forte dose dans l'opium; cependant, elle ne paraît pas participer aux effets de cette drogue, car, dans les essais que Fronmüller a faits sur plusieurs personnes et dans lesquels il a administré jusqu'à 1gr.5 de laudanine, on n'a observé aucune action.

La *codamine* isomère, avec la laudanine, se dissout facilement dans l'alcool et cristallise en grands prismes incolores. Elle se distingue de toutes les autres bases de l'opium en ce que, humectée d'acide nitrique concentrée, elle se colore en vert d'acier; mais le perchlorure de fer la colore, comme la laudanine, en vert sombre. Sauf l'iodhydrate, on n'a pu préparer aucun sel cristallisable de la codamine.

Laudanosine $C^{21}H^{27}NO^4$. — Découverte en 1871, se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool et cristallise de la benzine bouillante en petites prismes d'un blanc éclatant qui se colorent progressivement à la lumière, ainsi qu'on l'a vu sur un échantillon exposé par Jobst.

Entre la laudanosine et la laudanine paraissent exister les mêmes relations qu'entre la codéine et la morphine : il faudra donc regarder la laudanosine comme de la méthylaudanine.

Hydrocotarnine $C^{12}H^{15}NO^3 + {}^1/_2\,H^2O$. — Découverte également en 1871, se dissout facilement dans l'éther; elle fond à 50 degrés et se décompose à 100 degrés, en dégageant des vapeurs blanches qui ont l'odeur de l'acide phénique. L'hydrocotarnine forme des sels avec les acides; parmi ceux qui cristallisent bien, nous citerons le chlorhydrate (longs prismes déliés) et l'iodhydrate (prismes courts brillants).

L'hydrocotarnine produit le tétanos; elle est, F.-A. Falck l'a constaté (3), du nombre des poisons les plus actifs; cependant elle doit être rangée, sous ce rapport, après la thébaïne.

---

(1) Leidesdorf. *Allg. Weiner Med. Ztg.* 1869, n° 1.
(2) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLIII, p. 47, et t. suppl. VIII, p. 261.
(3) Falck. *Toxicologische Studien über das Hydrocotarnin.* Inaugural-Dissert. Marburg.

Lanthopine $C^{23}H^{25}NO^{5}$. — Découverte en 1870; elle forme avec les acides des combinaisons qui, pour la plupart, se séparent de leurs solutions à l'état gélatineux. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles déliées, blanches, semblables à celles de la narcéine et présentant la composition $C^{23}H^{25}NO^{5},HCl + CH^{2}O$.

La lanthopine se dissout très-facilement dans la lessive de potasse; elle en est précipitée, à l'instar de la morphine, par le chlorure d'ammonium.

Méconidine $C^{21}H^{23}NO^{4}$. — Merck avait déjà antérieurement remarqué la réaction chromatique de cet alcaloïde; cependant, c'est en 1870 que l'auteur l'a isolée et qu'il l'a préparée à l'état de pureté; elle est blanche, amorphe, mais elle se colore très-rapidement en jaune à la lumière. Elle donne des solutions incolores avec l'acide acétique; il en est de même aussi à froid avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus; cependant, ces dernières solutions se colorent très-rapidement en rouge pourpre, surtout à l'ébullition: la base se transforme alors en une autre substance facilement altérable.

De la méconidine se rapproche la *rhéadine* (1), qui se trouve dans toutes les parties du *Papaver Rheas* et qui a la composition $C^{21}H^{21}NO^{6}$. L'alcool bouillant laisse, en se refroidissant, cristalliser la rhéadine en petites aiguilles blanches, très-difficilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Vis-à-vis de l'acide sulfurique étendu, la rhéadine présente à peu près la même réaction chromatique que celle de la méconidine, mais elle se transforme presque en totalité (99 pour 100) en rhéagénine, alcaloïde isomère. Les sels que ce dernier forme avec les acides se présentent généralement sous forme de jolis cristaux. La rhéadine s'est montrée presque complétement inactive sur le corps des animaux. Ce fait paraît digne de remarque, car on sait que le *Papaver Rheas* se trouve fréquemment parmi les plantes fourragères telles que le trèfle.

Alcaloïdes du quinquina. — On a affirmé à plusieurs reprises que les écorces des quinquinas proprement dits sont l'unique source de ces alcaloïdes; cependant, l'auteur (2) a montré que l'écorce de *Cinchona Cuprea*, exposée par Jobst, bien qu'appartenant au faux quinquina, contenait de la quinine et d'autres alcaloïdes du quinquina; elle renfermait même des quantités si considérables de quinine que l'on peut regarder cette écorce comme très-avantageuse pour la préparation de cette base. Comme on l'a indiqué ailleurs (voir ces *Berichte, Culture des quinquinas*), la richesse en quinine des écorces de quinquina a diminué en général, tandis que la proportion des autres bases moins précieuses a augmenté. Cette circonstance fâcheuse n'a cependant pas fait changer d'une manière notable le mode de préparation de ces bases, mais elle s'est manifestée dans le prix de la quinine, qui a considérablement augmenté par suite de l'appauvrissement de l'écorce.

La fabrication de la quinine a été exercée depuis quelques années, principalement en France, en Angleterre et surtout en Allemagne. Sur ces entrefaites, on annonça dans un meeting anglais que la fabrication de la quinine s'était assez développée dans l'Amérique du Nord pour subvenir à la consommation locale. Ce progrès ne doit cependant pas surprendre si l'on veut bien considérer que ces États, après une guerre civile formidable, étaient environnés d'une ceinture protectrice douanière qui excluait toute concurrence de l'étranger, au moins dans cette branche d'industrie. Mais, conséquence de cette prohibition, le malade paye souvent plus cher un produit moins pur, contenant, par exemple, de la salicine, ou bien donnant avec de l'iodure de potassium des sels cristallisables et contenant, par conséquent, de la conquinine ou peut-être de la cinchonine.

Plusieurs exposants présentaient de la quinine et des sels de quinine. L'eugénate de quinine $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},C^{10}H^{12}O^{2}$ était nouveau; le sulfate biacide $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},2H^{2}SO^{4} + 7H^{2}O$ également; l'hydrate de quinine $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + 3H^{2}O$ était bien cristallisé et offrait un intérêt particulier. Tous ces produits exposés par Jobst ont été étudiés par l'auteur (3).

---

(1) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. suppl. IV, p. 50; t. CLX, p. 145, et t. CXLIX, p. 35.
(2) Hesse. *Ber. chem. Ges.*, t. IV, p. 818.
(3) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXV, p. 329, et t. CLXVI, p. 219.

C. Zimmer exposait la *dihydroxylequinine* $C^{20}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$. G. Kerner (1) l'avait extraite de la quinine au moyen du permanganate de potassium; il a prouvé qu'elle se trouvait dans l'urine des individus qui avaient absorbé des doses considérables de quinine.

Les sels de quinine les plus recherchés dans le courant des dernières années ont été : le chlorhydrate $C^{20}H^{24}N^2O^2,HCl + 2H^2O$, et le sel connu sous le nom de *bisulfate* $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + 7H^2O$: le premier, parce qu'il est plus facilement supporté que le sulfate; le second, à cause de sa grande solubilité dans l'eau, qui le rend très-propre aux injections.

E. Willm et E. Caventou (2) ont avancé que la cinchonine du commerce contient de petites quantités d'un alcaloïde analogue (hydrocinchonine) qui résiste à l'action du permanganate de potassium plus facilement que la véritable cinchonine et qui, par conséquent, peut en être facilement séparée. L'auteur (3) a prouvé cependant que l'hydrocinchonine n'est pas contenue dans la cinchonine du commerce, mais qu'elle ne se forme qu'au moment de la décomposition de la cinchonine par le permanganate de potassium. Selon toute apparence, il n'y a qu'*une seule* cinchonine : l'alcaloïde découvert en 1820 par Pelletier et Caventou.

Les écorces de Maracaïbo et d'autres espèces de quinquinas contiennent des quantités considérables de cinchonine; on pourrait, si cela était nécessaire, apporter sur le marché de grandes masses de ces écorces. Cependant la consommation de cette base est actuellement faible, de sorte que les sels de cinchonine obtenus comme produits secondaires dans la fabrication de la quinine, peuvent suffire à cette consommation. Du reste, les écorces employées pour la fabrication de la quinine ne contiennent que de faibles doses de cinchonine; on aurait donc tort de craindre qu'un sel de cinchonine ne se mêlât au sulfate de quinine pendant la préparation, ou que le fabricant ne fût obligé, comme Hager l'affirme (4), de transformer la cinchonine en quinoïdine pour en tirer parti.

Sous le nom de *conquinine*, l'auteur (5) a désigné l'alcaloïde découvert par Van Heijningen (6), isomère avec la quinine et appelé β-quinine. L'auteur a voulu éviter ainsi les confusions qui résultent du terme β-quinine ainsi que de celui de quinidine par lequel Pasteur (7) désigne cette substance. Cette confusion était facile à remarquer pour les personnes qui visitaient l'Exposition de Vienne.

La conquinine se trouve rarement dans le commerce; la plus grande partie de la substance que l'on prend pour de la conquinine et que l'on appelle quinidine, n'est autre chose que de la cinchonidine ou un autre alaloïde du quinquina, mais ce n'est pas de la conquinine. On peut facilement se rendre compte d'une manière certaine (8) de la nature de la quinidine en arrosant le sulfate douteux avec du chloroforme pur dans le rapport de 1 gramme à 14 centimètres cubes. Le sel est-il un sulfate de conquinine pur, on obtient une solution claire qui, lorsqu'on évapore le chloroforme, laisse comme résidu une masse amorphe vitreuse; mais comme le sulfate de cinchonine se dissout tout aussi facilement dans le chloroforme (plus difficilement toutefois que le sulfate de conquinine) et reste également à l'état de masse vitreuse amorphe quand on évapore le dissolvant, il faut soumettre le résidu à un nouvel essai. Voici la manière d'opérer : du résidu amorphe on précipite, au moyen du sel de Seignette, les petites quantités de quinine et de cinchonidine qui peuvent s'y trouver, puis de la liqueur filtrée on précipite la conquinine à l'état d'iodhydrate, et l'on traite ce dernier par une petite quantité d'alcool froid pour éliminer l'iodhydrate de cinchonine qui peut s'y trouver mélangé; on peut aussi séparer approximativement par l'éther les deux dernières bases, car la conquinine s'y dissout assez facilement; la cinchonine, au contraire, avec une extrême difficulté.

(1) Kerner. *Zeitchr. Chem.*, 1869, p. 593.
(2) Caventou. *Ann. Chem. Pharm.*, suppl. t. VII, p. 378.
(3) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXVI, p. 254.
(4) Hager. *Commentar zur deutsch. Pharmakopœ*, p. 489.
(5) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLVI, p. 357, et t. CLXVI, p. 232.
(6) Van Heijningen. *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXII, p. 302.
(7) Pasteur. *Comptes-rendus*, t. XXXVI, p. 26.
(8) Hesse. *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XL, p. 131.

Généralement, en pratiquant cet essai par le chloroforme, on remarquera qu'il ne se dissout que des traces du sulfate, que ce sel, quand on évapore le chloroforme, ne reste pas non plus à l'état amorphe, mais à l'état cristallin. Il est donc probable que l'on a affaire, dans ce cas, à du sulfate de cinchonidine ou a du sulfate de quinine, car ces sulfates, à la température ordinaire, ne se dissolvent que dans 1000 fois à peu près leur poids de chloroforme.

Cinchonidine. — $C^{20}H^{24}N^2O$, produit accessoire de la fabrication de la quinine; son sulfate contient généralement du sulfate de quinine et donne alors la coloration verte avec le chlore et l'ammoniaque. Cette coloration et la fluorescence bleue que présente la solution de ce sulfate additionnée d'acide sulfurique : voilà, sans doute, les causes pour lesquelles le sulfate impur de cinchonidine ou sulfate de quinidine du commerce est confondu avec le sulfate de l'alcaloïde que Pasteur a appelé quinidine. Le sulfate de cinchonidine est facile à reconnaître, car, arrosé de chloroforme pur, il se gonfle en prenant une apparence gélatineuse, et retient la solution avec ténacité. Si, par exemple, on agite un gramme de sel avec 15 centimètres cubes de chloroforme, il est impossible de séparer de la masse par filtration 10 centimètres cubes sans recourir à des moyens mécaniques. Par cette propriété le sulfate de cinchonidine se distingue du sulfate de quinine duquel on peut facilement retirer dans ces conditions 10 centimètres cubes de solution; par là aussi, il se distingue surtout du sulfate de conquinine et du sulfate de cinchonine qui se dissolvent.

La *quinoïdine*, par suite du prix élevé de la quinine, est maintenant l'objet d'une plus grande attention qu'autrefois; le sulfate de quinoïdine, préparé par J. Jobst (1), d'après un procédé particulier, est surtout très-demandé ; la cause en est, sans doute, en ce que, sous cette forme, on n'emploie que les éléments de la quinoïdine facilement solubles dans l'éther.

L'auteur (2) appelle *quinamine* un alcaloïde qui se trouve principalement dans l'écorce de *cinchona succirubra* de Darjeeling et Rungbee (3); sa composition correspond à la formule $C^{20}H^{26}N^2O^2$; il contient donc 2 atomes de H de plus que la conquinine; il ne donne néanmoins aucune coloration verte avec le chlore et l'ammoniaque. Il cristallise dans l'éther en longues aiguilles anhydres qui se dissolvent difficilement dans l'alcool étendu; il a une réaction très-alcaline, et il donne avec les acides des sels bien caractérisés pour la plupart. Le sel de platine se dissout avec une extrême facilité dans l'eau; de sorte que la quinamine ne précipite par le chlorure de platine que si elle se trouve en solution saline aqueuse concentrée. Le chlorure d'or est bien précipité par le chlorhydrate de quinamine, mais il y a réduction de la combinaison d'or, tandis que la masse se colore en rouge pourpre. Cette dernière réaction rappelle la *paytine* $C^{21}H^{24}N^2O$ qui préexiste (4) dans le *cinchona alba* de Payta (Pérou). Les deux alcaloïdes sont précipités par l'iodure de potassium et ressemblent sous ce rapport à la conquinine.

Quant à la valeur thérapeutique des plus importants alcaloïdes du quinquina, de la quinine, de la cinchonidine, de la cinchonine et de la conquinine, la quinine revendique toujours le premier rang. La conquinine étant isomère avec la quinine, et donnant la même coloration verte avec le chlore et l'ammoniaque, cette circonstance paraît avoir suggéré l'idée d'après laquelle la conquinine serait aussi active que la quinine. Pour le même motif, il faudrait attribuer à la quinicine et à la quinoïdine la même efficacité qu'à la quinine.

L'auteur a fait remarquer à plusieurs reprises que la conquinine, sous le rapport de la plupart des propriétés chimiques et physiques, se range à côté de la cinchonine. Il est vraisemblable que l'effet physiologique et la valeur thérapeutique de la conquinine ont avec ceux de la cinchonine les mêmes rapports que présentent la quinine et la cinchonine.

Du reste, la Commission instituée à Madras, à charge d'étudier la valeur thérapeutique des principaux alcaloïdes du quinquina, rapporte, à la date du 15 juin 1868, que le « sulfate de quinidine » a exercé la même action antifébrile que le sulfate ordinaire de quinine. Cette

(1) Jobst. *Uber das Wesen und die Anwendung des citronensauren Chinoïdins*. Stuttgart, 1869.
(2) Hesse. *Ber. chem. Ges.*, t. V, p. 265, et *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXVI, p. 266.
(3) La quinamine a été trouvée il y a peu de temps par de Vrij dans l'écorce de quinquina de Runglee.
(4) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLIV. p. 287, et t. CLXVI, p. 272.

Commission assure qu'elle n'a employé ces sulfates qu'à l'état de pureté; néanmoins il est permis de demander si cette assertion concerne aussi le sulfate de conquinine, parce qu'on ne connaissait alors aucun mode d'essai certain de ce sel, et parce que le « sulfate de quinidine » de la meilleure apparence n'était nullement du sulfate de conquinine pur. L'auteur a eu plusieurs fois l'occasion d'en faire l'analyse. Aussi les essais exécutés dans les Indes, en tant qu'ils se rapportent à l'action physiologique de la conquinine, ne nous permettent-ils d'asseoir aucun jugement définitif.

Les résultats obtenus au cours des essais en question dans les Indes-Orientales, avec le sulfate de cinchonidine et le sulfate de cinchononine ne paraissent pas moins douteux à l'auteur. En effet, si, au point de vue chimique, on peut conclure que la cinchonidine agira mieuxque la cinchonine, d'autre part, les expérience analogues que l'on a faites en Allemagne avec le sulfate de cinchonine et en général avec la cinchonine ne nous permettent pas de porter un jugement favorable sur cet alcaloïde; en conséquence, la valeur thérapeutique de la cincbonidine absolument pure serait bien inférieure à celle que diverses Commissions médicales d'essai dans les Indes-Orientales ont cru avoir déterminée.

La haute valeur que ces Commissions ont attribuée à l'effet thérapeutique des alcaloïdes du quinquina, jusque-là assez dédaignés — la Commission susnommée n'annonce-t-elle pas que pendant la période comprise entre mars 1867 et avril 1868, 546 fièvreux furent guéris sur 559 malades qu'elle avait traités par le sulfate de cinchonidine (?) — la qualité des écorces de quinquina produites dans les Indes-Orientales, écorces généralement impropres à la préparation d'un sulfate de quinine pur, capable de soutenir la concurrence : tels sont les motifs pour lesquels, dans ces contrées, et depuis peu aussi dans d'autres endroits, on a renoncé à séparer les divers alcaloïdes les uns des autres pour s'adonner à la préparation des mélanges. Il est évident que l'on a voulu éviter les frais occasionnés par cette séparation souvent difficile.

Naturellement la composition de ces mélanges varie; elle ne dépend pas seulement de la qualité des écorces, mais aussi du procédé suivi dans la préparation et de l'habileté industrielle des personnes qui en sont chargées. Il est arrivé, en raison de ces circonstances, que ces alcaloïdes contenaient 10.5 pour 100 de cuivre métallique.

On peut admettre qu'il n'y a plus maintenant, comme dans le cas qui vient d'être signalé, de dangers pour la santé et la vie de personnes étrangères à la fabrication; cependant on ne saurait nier que les alcaloïdes mélangés (*mixed alcaloïds*), préparés à l'état libre ou à l'état de sulfates cristallisés, ne contiennent qu'une très-petite quantité du plus précieux et du plus important des éléments de l'écorce de quinquina, je veux dire de la quinine.

Nous ne possédons que peu d'indications relatives à la production annuelle de la quinine; cependant, en considérant les quantités d'écorces de quinquina employées pour la préparation de cet alcaloïde, on pourrait conclure que la production totale du sulfate de quinine pour toutes les fabriques a été de 70,000 kilogrammes pour 1872.

Schroff a trouvé que des doses de 0gr.05 ou 0gr.2 de nitrate de méthylstrychnine ingérées par des chiens ne produisaient pas d'effets vénéneux, mais qu'en injection sous-cutanée, elles rappelaient les effets produits par le curare. Jolyet et An. Cahours (1) ont remarqué que l'entrée de l'éthyle ou du méthyle dans la strychine modifiait essentiellement l'action de cet alcaloïde, l'effet des nouvelles bases se rapprochant plus de celui du curare, mais comprenant, en outre, des convulsions. Crum Brown et A. Frazer n'ont pas observé (2) de spasmes en se servant d'un produit absolument pur.

R. Messel (3) a fait réagir du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène sur la strychnine, et il a obtenu du chlorure de strychnine-oxéthyle $C^{23}H^{27}N^2O^3, Cl + H^2O$, au moyen duquel il a préparé l'hydrate de strychnine-oxéthyle par l'oxyde d'argent ou par décomposition du sulfate opérée avec l'oxyde de la baryte. Cette base, qui a un atome d'hydrogène libre, forme des cristaux blancs réunis en petites houppes. Des grenouilles, auxquelles on injecta la solution aqueuse

(1) Cahours. *Comptes-rendus*, t. LXVII, p. 904.

(2) Fraser. *Comptes-rendus*, t. LXVII, p. 1266.

(3) Messel. *Ann. Chem. Pharm*, t. CLVII, p. 7.

du chlorure, subirent pendant un temps assez long une paralysie des nerfs moteurs. Lorsqu'il n'y eut pas mort de l'animal, on observa souvent après le réveil une rigidité tétanique qui souvent persista longtemps. Cette dernière propriété, Messel le fait remarquer, ne peut provenir de traces de strychnine adhérentes au chlorure, car la solution aqueuse de strychnine, qui contient dans 700,000 parties une partie d'alcaloïde, conserve encore un goût nettement amer, tandis que la solution étendue du chlorure de strychnine-oxéthyle employée conserve encore un goût sucré.

Quand à la strychnine on attache le groupe du glycolile, ce que l'on effectue, selon P. Rœmer (1), en chauffant à 180 degrés pendant quatre ou cinq heures, dans des tubes ouverts, 3 parties de strychnine finement pulvérisée et une partie d'acide monochloracétique, on obtient une base qui se distingue de la brucine parce qu'elle contient deux atomes de H en moins, mais qui donne encore avec le chromate de potassium et l'acide sulfurique la même réaction que la strychnine et qui, administrée en injection sous-cutanée, provoque le tétanos.

La *curarine*, qui a été observée d'abord par Roulin et Boussingault, a été préparée par Preyer à l'état de pureté (2); elle cristallise en prismes à quatre pans qui se dissolvent en toute proportion dans l'eau et dans l'esprit de vin, mais qui ne sont que difficilement absorbés par l'alcool amylique et le chloroforme, et nullement par l'éther anhydre, par le sulfure de carbone, le benzol et l'essence de térébenthine. L'acide sulfurique concentré colore la curarine en un beau bleu, l'acide nitrique concentré en un rouge pourpre. La composition centésimale correspond à la formule $C^{10}H^{15}N$.

Le sel le plus approprié aux usages pharmaceutiques est le sulfate; il se décompose moins facilement que les autres composés étudiés par Preyer.

L'akazgine, l'alcaloïde de l'Akazga ou Boundou, dont les indigènes de la côte occidentale de l'Afrique se servent avec la prétention de découvrir les jugements de Dieu, agit, selon Frazer (3), qui l'a découverte, exactement comme la strychnine. Frazer, en employant la méthode connue de Stas, a obtenu l'alcaloïde de Boundou à l'état d'une masse blanche amorphe dont la solution alcoolique laissait déposer des cristaux.

Physostigmine : tel est le nom que l'on a donné à l'élément vénéneux des fèves de Calabar, dont les indigènes du Calabar (Afrique) se servent également, en en faisant un intermédiaire des jugements de Dieu. Cet alcaloïde a été découvert en 1864 par J. Jobst (4) et par l'auteur, et plus tard il a été soumis par ce dernier à une étude approfondie (5). Sur ces entrefaites, A. Vée (6) s'est occupé aussi de la préparation de cet alcaloïde, en essayant de contester cette découverte, sans doute pour s'en attribuer le mérite. Il l'a obtenu, dit-il, à l'état cristallisé et lui a donné le nom de *ésérine.* En opérant exactement d'après les prescriptions de Vée, l'auteur n'est pas parvenu à obtenir d'alcaloïde en cristaux. Il s'est formé plutôt un vernis incolore qui, desséché en une masse cassante, est insipide, doué d'une réaction fortement alcaline, se dissout assez difficilement dans l'eau, mais facilement dans l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme, le benzol et le sulfure de carbone. Sa formule est $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}$.

La physostigmine est employée surtout dans l'ophthalmothérapie. L'extrait retiré directement des fèves de Calabar étant plus stable que l'alcaloïde pur, on emploie généralement le premier et l'on ne prépare pas le second pour les usages thérapeutiques.

La muscarine a été retirée en 1869 par O. Schmideberg et R. Koppe (7) du champignon des mouches, *Agaricus muscarius* (L.), dont elle est l'élément vénéneux; ses effets toxiques ont quelque analogie avec ceux de la physostigmine; mais elle en diffère nettement au point de vue chimique. Selon Schmiedeberg et Koppe, la muscarine est une masse incolore, siru-

---

(1) Rœmer. *Ber. Chem. Ges.*, t. IV, p. 321.

(2) Preyer. *Zeitschr. Chem.*, t. VIII, p. 381.

(3) Frazer, Husemann, *Pflanzentoffle*, p. 418.

(4) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXIX, p. 115.

(5) Hesse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLI, p. 82.

(6) *Recherches chim. et phys. sur la fève du Calabar*, par A. Vée. Paris, 1865.

(7) *Das Muscarin, das giftige Alkaloïd des Fliegenschwaumones*, etc., par O. Schmiedeberg et R. Koppe. Leipzig, 1869.

peuse, inodore et insipide, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, difficilement soluble dans le chloroforme. Desséchée au-dessus de l'acide sulfurique, elle passe peu à peu à l'état cristallin; à l'air humide, elle devient bientôt déliquescente. A 80 degrés, elle brunit un peu; à 100 degrés, elle se solidifie; quand on chauffe plus fort, elle fond en dégageant une odeur narcotique. A l'air, elle absorbe l'acide carbonique; elle ne le perd même pas complétement quand on fait bouillir la solution. La muscarine est une base végétale énergique; sa réaction est alcaline; la solution de son sulfate précipite le peroxyde de cuivre et le sesquioxyde de fer; avec les acides, la muscarine forme des sels généralement déliquescents; de ce nombre est le sulfate, qui cristallise quand il est resté longtemps dans l'exsiccateur.

Comme la physostigmine (1), la muscarine (2) est le contre-poison de l'atropine et *vice versa*.

L'*atropine*, dont on emploie actuellement des quantités considérables, se trouve, selon Jul. Lefort (3), dans toutes les parties de l'*Atropa belladonna*; cependant, à l'époque de la floraison de la plante, elle se trouve en plus grande quantité dans les feuilles que plus tard. C'est pourquoi, pour la préparation de l'atropine, il faut toujours recueillir les feuilles un peu entre la floraison et la fructification; les plantes cultivées et les plantes qui croissent à l'état sauvage donnent à la même époque le même rendement en atropine. La richesse des racines est en général excessivement variable : dans le cas ordinaire, les jeunes racines fournissent plus d'atropine que celles âgées de deux ou de trois ans. Selon Günther (4) l'atropine des racines, des feuilles et des fruits est cristalline et rayonnée, tandis que celle des tiges de belladone est amorphe comme l'alcaloïde du *Datura strammonium*.

En médecine on n'emploie aujourd'hui que l'atropine cristallisée, ainsi que son valérianate et son sulfate cristallisés. L'alcaloïde amorphe, qui accompagne fréquemment l'atropine dans la belladone et que Hübschmann a nommé *belladonine*, est provisoirement mis de côté, bien que, selon Chalibæus (5), il agisse de la même manière que l'atropine. Kraut (6) et W. Lossen (7) ont étudié les décompositions de l'atropine et trouvé que, portée à l'ébullition avec de l'hydrate de barium ou avec de l'acide chlorhydrique, elle se décompose facilement, conformément à l'équation

$$C^{17}H^{23}NO^3 + H^2O = C^8H^{15}NO + C^9H^{10}O^3.$$

en tropine, base spéciale, et en acide tropasique. Chauffé avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, ce dernier acide fournit de l'acide benzoïque; avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'acide atropasique $C^{29}H^8O^2$, et l'acide isatropasique isomère avec ce dernier. Ces deux derniers acides ont la même composition centésimale que l'acide cinnamique.

Cocaïne. — Cet alcaloïde avait été exposé par Merck; Lossen (8) en a fait l'étude et il a corrigé la formule donnée par Niemann $C^{17}H^{21}NO^4$. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne par décomposition de l'acide benzoïque; de l'alcool méthylique (ainsi que du chlorure de méthyle) et un alcaloide : l'*ecgonine :*

$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2H^2O = C^9H^{15}NO^3 + C^7H^6O^2 + CH^4O.$$

On se souvient encore des vives espérances que l'on avait fondées autrefois sur la découverte de la cocaïne et d'une manière générale sur l'importation du coca. Ces espérances, malheureusement, n'ont pas été réalisées, bien que Schroff ait prouvé que la cocaïne est un

(1) *Chem. Centralbl.*, 1873, p. 655.
(2) Buckert. *Beitræge zur Kenntniss des Muscarius.* Discours d'inauguration. Marburg, 1871.
(3) Lefort. *Gaz. médic. de Paris*, t. XLVII, p. 433.
(4) Günther. *Pharm. ztg f. Russl.*, février 1869.
(5) Chalybæus. *Gebe's Droguenbericht*, avril 1872; *Arch. Pharm.*, [II], t. CL, p. 268.
(6) Kraut. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLVIII, p. 236.
(7) Lossen. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXI, p. 43, et t. CXXXVIII, p. 230.
(8) Lossen. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 351.

narcotique et que, à ce titre, administrée à petites doses, elle stimule momentanément les fonctions du cerveau; Schroff n'a pas observé qu'elle produisît une action persistante.

L'*hyoscyamine* a été étudiée par Kletzinsky (1). L'alcaloïde impur, repris par l'eau, a été chauffé avec un mélange de 1 partie d'argile, 1 partie de charbon de bois et 2 parties de noir animal. Il a été obtenu à l'état de plaques minces; puis la base a été retirée du mélange par l'éther et le résidu de l'évaporation de l'éther a été fondu; on l'a fait ensuite cristalliser dans l'alcool. La formule de cet alcaloïde, qui forme de beaux cristaux, est, selon Kletzinsky, $C^{15}H^{17}NO$.

Quand on chauffe longuement l'hyoscyamine avec la lessive de soude, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme une substance exempte d'azote que Kletzinsky regarde comme de la santonine : $C^{15}H^{17}NO + 2H^2O = C^{15}H^{18}O^3 + NH^3$.

Ce résultat n'a malheureusement pas été confirmé par les recherches de H. Hœhen et de E. Reichardt (2) sur le même sujet. Selon ces chimistes, l'hyoscyamine est cristalline, molle comme la cire et forme des groupes de cristaux disposés nettement en mamelons. Elle fond à 90 degrés et, à une température plus élevée, dégage une odeur narcotique particulière. Sa formule est $C^{15}H^{23}NO^3$, témoin la décomposition que l'alcaloïde subit quand on le chauffe avec de l'eau de baryte :

$$C^{15}H^{23}NO^3 = \underbrace{C^9H^{10}O^3}_{\text{Acide hyoscinique.}} + \underbrace{C^6H^{13}N.}_{\text{Hyoscine.}}$$

L'acide hyoscinique est isomère avec l'acide tropasique; il cristallise en aiguilles très-brillantes, groupées en houppes; ces aiguilles fondent entre 104 et 105 degrés; elles se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther. Les chimistes que nous venons de citer n'ont pas étudié la relation qui peut exister entre l'acide hyoscinique et la substance observée par Kletzinsky, regardée comme de la santonine. L'autre produit de décomposition, l'hyoscine, est une base à odeur fortement narcotique; elle se solidifie au-dessus de l'acide sulfurique; elle passe à la distillation avec la vapeur d'eau; elle a une réaction très-alcaline et forme avec l'acide chlorhydrique un sel bien cristallisé.

Cette décomposition paraît avoir lieu souvent pendant la préparation de l'alcaloïde. H. Ludwig (3), du moins, assure qu'avec 1 kilogramme d'hyoscyamine il a obtenu $0^{gr}.7$ d'un alcaloïde faiblement coloré en jaune, possédant une forte odeur de tabac, volatil sans décomposition; au-dessus de l'acide sulfurique, dans le benzol, cet alcaloïde cristallisait en aiguilles blanches.

Selon J. Merck (4), on peut extraire de l'hyoscyamine amorphe un alcaloïde volatil en chauffant la masse dans un courant d'hydrogène; un liquide incolore est le produit de la distillation. Cet alcaloïde volatil se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, plus difficilement dans l'eau, partiellement dans le benzol et le chloroforme; à l'air, il se colore rapidement en jaune et en brun; il devient visqueux et répand une odeur désagréable.

Il a une réaction fortement alcaline et neutralise les acides, formant avec eux des sels; le nitrate est le seul que J. Merck ait obtenu en jolis cristaux.

Coniine $C^8H^{15}N$. — On savait depuis longtemps que cet alcaloïde oxydé par l'acide nitrique, le bichromate de potassium et d'autres substances, formait toujours de l'acide butyrique. H. Schiff (5) a tenté d'aborder la question par un autre côté : il a préparé d'abord de la dibutyraldine $C^{18}H^{17}NO = 2C^4H^8O + NH^3 - H^2O$, qui est isomère avec la conidrine de Westheim; il a combiné cette aldine avec le chlorure de platine et il a chauffé le sel de platine entre 140 et 150 degrés : la base $C^8H^{15}N$ est passée à la distillation. Cette substance, dans ses effets physiologiques, ne différait en aucune façon de l'alcaloïde naturel. Cependant,

(1) Kletzinsky. *Zeitschr. f. Chem.*, 1866, p. 127.
(2) Reichardt. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLVII, p. 98.
(3) Ludwig. *Jahresberichte f. Chem.*, etc., 1866, p. 477.
(4) Merck. *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 203.
(5) Schiff. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLVII, p. 352.

Schiff (1) a trouvé plus tard que le produit préparé synthétiquement n'était nullement idendique avec la coniine naturelle, qu'il était seulement isomère; le premier, en effet, est optiquement inactif, tandis que la coniine naturelle dévie à droite le plan de la lumière polarisée. En outre, il y a encore dans la coniine naturelle un atome d'hydrogène qui est remplaçable par les radicaux alcooliques : la base préparée artificiellement ne présente pas ce caractère.

Bien que cet essai intéressant n'ait pas encore permis d'obtenir l'alcaloïde naturel à action énergique que l'on cherchait à préparer, cette tentative a fait découvrir une substance qui produit au moins les mêmes effets que l'alcaloïde naturel.

Boldine, tel est le nom que Bourgoin et Verne donnent à l'alcaloïde (2) qu'ils ont trouvé dans les feuilles de la *Boldo fragans*, monimiacée dont on se sert au Chili contre les malaides du foie chez l'homme comme chez les animaux. Préparé par la méthode de Stass, cet alcaloïde est amorphe, incolore; il se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme et l'alcool méthylique. L'acide sulfurique et l'acide nitrique le colorent en rouge.

Rigaud et Leconte avaient exposé de la boldine; elle ne paraissait pas tout à fait pure. L'élément actif des feuilles que l'on appelle *boldo* est-il cet alcaloïde ou bien certaine huile éthérée dont le boldo paraît contenir des quantités notables? La question n'a pas encore été élucidée.

Aconitine. — Duquesnel (3) a obtenu cet alcaloïde à l'état cristallisé. Il extrayait la racine d'acotine (*Aconitum napellus*) pulvérisée au moyen d'alcool concentré additionné de 1 pour 100 d'acide tartrique; il évaporait l'alcool à 60 degrés, reprenait le résidu par l'eau, mélangeait avec du bicarbonate de sodium en excès la solution claire débarrassée des parties graisseuses et résineuses et reprenait par l'éther. Dans cette dernière solution, additionnée d'essence de pétrole, l'aconitine cristallise en feuillets rhombiques ou, si les angles aigus ont été émoussés, en plaques à 6 pans. L'aconitine se dissout bien dans les acides en formant des sels facilement cristallisables. Précipitée par les alcalis, des solutions aqueuses de ces sels, elle est blanche, amorphe, pulvérulente et légère. L'alcool, l'éther, le benzol, et surtout le chloroforme, la dissolvent facilement, mais elle est insoluble dans l'essence de pétrole. La plus petite quantité de cet alcaloïde ou d'un de ses sels produit une sensation très caractéristique de démangeaison et de picotement. D'après Gréhaut et Duquesnel (4), l'aconitine cristallisée est excessivement vénéneuse; elle agit sur les extrémités périphériques des nerfs et en anéantit le pouvoir moteur.

Il ne faut pas confondre l'aconitine avec la *pseudo-aconitine* ou *népaline* qui se trouve dans les nodosités de l'*Aconitum ferox* qui croît dans l'Himalaya et le Népal. Ces nodosités, connues sous le nom de *Bikh* ou *Ativisha*, sont importées en Angleterre, où elles servent à préparer l'alcaloïde. N'oublions pas qu'en Angleterre on se sert aussi, pour préparer l'aconitine, des nodosités d'*Aconitum napellus* et que, par conséquent, le produit de cette fabrication, bien qu'il soit désigné sous le nom d'*aconitine anglaise*, n'est pas la pseudo-aconitine, dont les effets sont différents.

La pseudo-aconitine, selon Groves (5), est accompagnée, dans les nodosités de bikh, d'un alcaloïde amorphe que Groves avait pris tout d'abord pour de l'aconitine; on peut facilement le séparer au moyen de l'éther, dans lequel il est très-soluble. D'après Hübschmann, la pseudo-aconitine se dissout dans 100 parties d'éther bouillant et dans 230 parties de chloroforme. Ces solutions, en s'évaporant, abandonnent l'alcaloïde sous forme de cristaux. Il n'a besoin que de 20 parties d'eau à 100 degrés pour se dissoudre; il est donc beaucoup plus soluble dans ce liquide que l'aconitine.

---

(1) Schiff. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXVI, p. 94.
(2) Bourgoin et Verne. *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXXIX, p. 27.
(3) Duquesnel. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLX, p. 341.
(4) Duquesnel. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLX, p. 344.
(5) Groves. *Pharmaceutisches Journ. and Trans.*, n° 5, 1870, p. 434.

L'*atisine* que Broughton a trouvée dans l'*Aconitum heterophillum* est différente de l'aconitine et de la pseudo-aconitine.

La *caféine* $C^8H^{10}N^4O^2$ avait été préparée en grande quantité et à divers états de pureté. Les maisons Witte (Rostock), Tromsdorff (Erfurt) et T.-H. Smith (Edinburgh), avaient rivalisé pour la production de cet alcaloïde.

A. Strecker (1) avait montré que la caféine, sous l'influence de l'hydrate de baryte, se décompose principalement en caféidine et en acide carbonique :

$$C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O = C^7H^{12}N^4O + CO^2.$$

En outre, il s'était formé de petites quantités de méthylamine, d'ammoniaque et de quelques autres substances qui n'ont pas été soumises à une étude approfondie. Parmi ces dernières, O. Schultzen (2) a découvert un corps cristallin de la composition $C^3H^7NO^3$, qui, comme Rosengarten et Strecker (3) l'ont montré plus tard, est de la sarkosine.

En outre, A. Strecker a préparé artificiellement la caféine au moyen de la théobromine; il chauffait à 100 degrés de l'argent-théobromine avec de l'iodure de méthyle : il obtenait de l'iodure d'argent et de la méthyle-théobromine, c'est-à-dire de la caféine.

La caféine est employée à l'état libre et à l'état de citrate. On obtient ce sel en dissolvant l'alcaloïde dans l'acide citrique et en faisant cristalliser.

A côté de ces alcaloïdes viennent se ranger quelques substances qui sont déjà depuis longtemps connues comme produits de décomposition de certaines matières azotées provenant du corps de l'animal ou qui du moins ont des rapports intimes avec ces matières. Parmi ces substances, la bétaïne a acquis un grand intérêt, car de sa présence paraît dépendre la richesse en sucre des betteraves.

La bétaïne a été découverte en 1866 par C. Scheibler (4). Pour préparer cet alcaloïde, il s'est servi de la méthode que Husemann et Marmé avaient déjà employée pour obtenir la lycine (5). Il a décomposé par la chaux le précipité obtenu par le tungstate de soude, et de la partie insoluble il a extrait la substance basique par l'alcool qui, en s'évaporant, l'a abandonnée sous forme de jolis cristaux. La bétaïne a une réaction basique; elle est composée selon la formule $C^5H^{11}NO^2$ et elle est identique avec l'oxynévrine. Elle se forme aussi quand on traite l'acide monochloracétique par la triméthylamine.

Selon Scheibler, en 1869, les betteraves, pendant les premières phases de leur développement, ont donné plus de bétaïne que les betteraves mûres.

Il semble donc que, au fur et à mesure que les betteraves mûrissent, la bétaïne se décompose, peut-être en trimétylamine et en acide oxalique qui passeraient dans les feuilles; on sait, en effet, que ces dernières sont riches en acide oxalique et qu'elles contiennent aussi de la trimétylamine.

Le cuivre.

Par le professeur BRUNO KERL, à Berlin.

Pendant les dix années qui viennent de s'écouler, le cuivre a eu fort à souffrir des fluctuations du marché métallique. Dans la dernière partie de cette période, la baisse des prix a surtout été considérable, par suite de l'arrêt éprouvé dans l'écoulement du cuivre anglais vers les Indes et des nombreux arrivages de cuivre et de mattes du Chili, qui, pour la mise en œuvre, étaient d'ordinaire dirigés à grands frais sur Swansea. Dans la seconde moitié de l'année 1866, il s'était en outre — comme cela arrive d'ailleurs de temps à autre — accumulé dans le commerce de grandes quantités de vieux cuivre, et la guerre de cette même année

---

(1) Strecker. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXIII, p. 360.
(2) Schultzen. *Zeitschr. f. Chem.*, 1867, p. 614.
(3) Strecker. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLVII, p. 1.
(4) Scheibler. *Zeitschr. f. Chem.*, 1866, p. 278, et *Ber. chem. Ges.*, t. III, p. 155.
(5) Plus tard, A. Husémann a reconnu que la lycine était identique avec la bétaïne.

contribua beaucoup à la paresse du marché. Dans les années qui suivirent, ces influences étant en partie écartées, la situation se releva. L'emploi, pour les vieux fusils transformés, d'enveloppes de cartouche en tôle de cuivre ou de laiton a créé un besoin de cuivre qui dépassa de plus du double celui de toutes les autres industries de ce métal. Le *London Mining Journal* évalue à 7,500 tonnes la quantité de cuivre entrée dans la fabrication des cartouches en 1871, et cette consommation paraît devoir se maintenir à peu près constante. Les circonstances étant devenues si favorables, l'esprit de spéculation a été mis en éveil et la production du cuivre, surtout dans les États-Unis du Nord, a pris des proportions plus considérables.

État naturel. — Relativement à la distribution du cuivre dans le *règne minéral*, il faut citer les mines grandioses du Lac Supérieur, parmi lesquelles un bloc de 1,000 tonnes. Dans ce cuivre, Abel (1) n'a trouvé que 0.56 pour 100 d'argent et point d'autre métal; ce degré de pureté explique l'usage spécial que l'on fait de ce cuivre pour les fils télégraphiques.

Du cuivre natif du Chili ne renfermait, d'après Abel, que des traces d'argent et de bismuth, point d'antimoine, d'arsenic, d'or, d'étain, de plomb.

Du cuivre de l'Ural donna :

Argent................	0.034 pour 100.
Bismuth	0.011 —
Arsenic...............	1.18 —
Plomb................	Trace.

Field (2) ne trouva du bismuth que dans les minerais sulfurés; il n'en trouva point dans ceux exempts de soufre; il en conclut que le sulfure de bismuth accompagne toujours le sulfure de cuivre, à l'analogue du sulfure d'argent, qui est toujours mêlé à la galène.

Malgré la réputation dont jouit l'arsenic d'être le plus dangereux ennemi du cuivre et d'en altérer la ténacité, même en faible dose, sur l'île de Luzon (Manila) on fabrique un cuivre très-tenace, d'après Simon (3), en fondant de l'enargite $(Cu^2)^3 As^2 S^8$ et de la tennantite $Cu^8 (Sb As)^2 O^7$: avant qu'il ne parvienne dans le cuivre noir, l'arsenic est chassé en partie à l'état de fumée d'arséniure de soufre pendant la fusion des minerais ou des pierres, et en partie à l'état d'acide arsénieux pendant le grillage.

La présence universelle du cuivre dans le *règne végétal* a été signalée par Ulex (4), qui, dans 1 gramme de cendre de matières animales, trouva de $0^{gr}.0001$ à $0^{gr}.012$ de cuivre et souvent aussi du plomb. Wicke a non-seulement confirmé ce fait, mais, ainsi que Commailles l'a fait aussi de son côté, il a démontré la présence universelle du cuivre dans le sol et dans les végétaux (5).

La cendre de platane contenait 0.012 pour 100 de cuivre; celle de feuilles de bouleau jusqu'à 0.130 pour 100.

Lossen (6) croit que, dans les expériences d'Ulex, le cuivre de la cendre pouvait provenir des appareils de cuivre employés pour l'incinération.

Dosage. — Pour ce qui est du dosage du cuivre dans les minerais, les produits artificiels, etc., d'anciennes méthodes ont été perfectionnées; de nouvelles aussi ont été proposées ou adoptées.

Des procédés *par voie sèche* on s'est peu occupé; cependant, Mahony (7) a déterminé la perte de cuivre par volatilisation dans le procédé d'essayage de Corn. Il a trouvé 0.06 pour 100 de perte pendant la fusion du régule, 1.10 pour 100 pendant son grillage et 0.85 pour 100 pendant la réduction du cuivre noir.

---

(1) Abel. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 452.
(2) Field. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIII, p. 356.
(3) Simon. *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 141.
(4) Ulex. *Erdmenger's Journal für praktische Chemie*, n° 94, p. 376.
(5) Wicke. *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 73; Koppund, *Will's Jahresbericht*, 1863, p. 270.
(6) Lossen. *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 671.
(7) Mahony. *Chemical News*, 1872, n° 26, p. 234.

Relativement au dosage *par voie humide*, Kirpitchoff (1) a trouvé que dans le procédé de Pelouze par le monosulfure de sodium, l'erreur, à 60° centigrades, ne dépasse pas 0.6 pour 100. La présence de zinc demande plus de sulfure de sodium que pour le cuivre pur; ce surplus est constant et égal aux 2 pour 100 du cuivre. Le zinc n'est séparé qu'à la fin de la réaction, et le précipité n'en contient pas, tant que la liqueur conserve encore une teinte bleuâtre. Un sulfure de sodium plus sulfuré que le monosulfure nuit au résultat de l'analyse.

Le dosage au cyanure de potassium de Parkes, lorsqu'on opère avec une solution dont le volume ne dépasse pas 200 centimètres cubes, donne, d'après Flajolot (2), des erreurs de 2 milligrammes au plus.

S'il y a du zinc, du nickel et du cobalt, on précipite le cuivre d'une solution bouillante d'acide sulfurique par l'hyposulfite de soude. Le sulfure de cuivre, qui peut renfermer de petites quantités d'arsenic et d'antimoine sans altérer le résultat de l'essai, est dissous dans l'eau régale et sursaturé avec de l'ammoniaque, après quoi on fait le dosage à 40° centigrades avec le cyanure de potassium de la manière ordinaire.

Schwartz (3) a trouvé, après Liebig, Fresenius (4), Wolfrskron (5) et autres, que le degré de dilution plus ou moins grand, la température, la présence de plus ou moins d'ammoniaque et de sels ammoniacaux, influent sur le titrage par le cyanure de potassium; que, par conséquent, pour des dosages très-rigoureux, cette méthode ne saurait convenir que si les conditions de température, la présence d'ammoniaque et de sels ammoniacaux, le degré de dilution, etc., ont été rendus identiques dans le titrage de la solution de cyanure de potassium et dans son emploi au dosage du cuivre, c'est-à-dire que si à la solution cuprique normale on a ajouté autant d'acide chlorhydrique ou nitrique, autant d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque qu'il y en aura plus tard dans la solution cupro-ammoniacale qu'il s'agira d'analyser.

D'après Kirpitchoff, la précision du procédé est plus grande si la solution est employée chaude; elle l'est aussi à froid, si l'on fait usage du sulfure de sodium comme indicateur, vu que la disparition de la couleur bleue et l'apparition de la teinte rougeâtre sont très-difficiles et souvent impossibles à reconnaître avec certitude.

Fleck (6) avait déjà indiqué antérieurement que le titrage devait se faire à 60° centigrades, avec emploi de ferrocyanure de potassium pour marquer la fin de la réaction.

La présence du zinc diminue l'exactitude du dosage, et 1 gramme de zinc correspond en moyenne à $0^{gr}.24$ de cuivre.

Kerl (7) et Steinbeck (8) ont recommandé ce mode d'essai pour les schistes cuivreux de Mansfeld, avec cette modification que le cuivre est d'abord précipité de sa solution, avec toutes ses impuretés, par le fer ou le platinate de zinc, puis il est dissous dans de l'acide additionné de quantités d'ammoniaque rigoureusement déterminées et titré au moyen d'une solution de cyanure de potassium.

L'influence fâcheuse du zinc, démontrée par Field, peut, d'après Ivon (9), être neutralisée. On titre d'abord le cuivre et le zinc ensemble, puis, dans une autre quantité de l'échantillon additionnée d'acide sulfurique et portée à l'ébullition, on précipite le cuivre par l'hypochlorite de soude, on dissout le sulfure de cuivre dans l'acide nitrique, on rend la solution alcaline, on titre avec du cyanure de potassium et on obtient le zinc par différence.

Balling (10) a construit des tableaux donnant la teneur en cuivre métallique et en sous-sulfure cuprique pour les diverses quantités de solution normale de cyanure de potassium.

---

(1) Kirpitchoff. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1870.
(2) Flajolot. *Annales des mines* [6], t. II, 1862, p. 313.
(3) Schwartz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 295.
(4) Fresenius. *Quantit. Analyse*, 5e édit., p. 282.
(5) Wolfkron. *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1865, n° 20.
(6) Fleck. *Polytechnisches Centralblatt*, 1859, p. 1313.
(7) Kerl. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1868, p. 401; 1869, p. 11.
(8) Steinbeck. *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1869, p. 99.
(9) Ivon. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 378.
(10) Balling. *Berg-und-Huttenmænnische Jahrb. der Bergakademien zu Pribram, Loeben*, etc., Prague, 1872, t. XX.

Les améliorations proposées pour le *titrage suédois* (précipitation du cuivre par le fer ou le zinc) comprennent les points suivants :

A. *Dissolution aussi parfaite que possible du cuivre dans des combinaisons sulfurées.* — On la réalise, d'après Bolley (1), en opérant comme suit : Dans une capsule de porcelaine recouverte d'un verre de montre, on chauffe pendant quelque temps la substance jusqu'à l'ébullition avec de l'acide sulfurique, de l'eau et de l'acide nitrique ; on évapore à siccité ; on chauffe fortement la coupe jusqu'à combustion du soufre libre ; on humecte la masse avec un peu d'acide nitrique et d'acide sulfurique ; on évapore de nouveau à siccité ; on chauffe davantage pour brûler le soufre, et on répète, au besoin, cette manipulation une troisième fois. On peut aussi chauffer l'échantillon avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant de temps en temps du chlorate de potasse ou quelques gouttes d'acide nitrique, puis faire bouillir avec de l'acide sulfurique jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. Wurtz (2) décompose le minerai de cuivre en chauffant avec du sulfate de potasse.

B. *Séparation de l'antimoine et de l'arsenic* (3), qui forment des antimoniates et des arséniates pendant le traitement de la matière à doser par l'eau régale. Ces sels sont décomposés par l'acide sulfurique pendant l'évaporation de la solution ; il se sépare de l'acide arsenique et de l'acide antimonique hydraté ; ce dernier, soit libre, soit à l'état de sulfate basique, reste en grande partie insoluble ; l'acide arsénique, au contraire, passe dans la solution de cuivre ; au moyen du fer ou du zinc, on précipite de cette solution tout l'arsenic et une petite quantité d'antimoine. Pour éloigner l'arsenic seul, on grille avec soin, sans trop élever la température, l'échantillon d'abord seul, et ensuite en mélange avec du charbon et même avec un peu de pyrite. Quant à l'antimoine, s'il est en petite quantité, on ne s'en préoccupe pas ; s'il est en quantité notable, il faut l'isoler. On évapore à siccité avec de l'acide sulfurique, on fond la substance avec de la potasse caustique dans le creuset d'argent, on extrait l'antimoniate de potasse formé en lessivant avec de l'eau, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique et on précipite le cuivre par le fer ou le zinc.

C. *Précipitation du cuivre.* — Mohr (4), Fresenius (5) et Kripp préfèrent, comme moyen de précipitation, le zinc au cuivre ; l'essai, convenablement modifié quant aux manipulations, acquiert alors de la rigueur analytique, si le zinc ne renferme pas de plomb ni de nickel, qu'on peut également en précipiter. Le fer s'emploie sous forme de morceaux de fil de fer épais de quelques centimètres de longueur, avec lesquels la solution est chauffée, dans une cornue à parois droites, jusqu'à précipitation complète du cuivre ; ou bien on place dans le verre, qui renferme la solution cuprique, un fil de fer recourbé en un circuit sinueux et maintenu par un manche vertical. On chauffe la liqueur, on en affranchit le cuivre précipité, en remuant de haut en bas le fil de fer ; on décante, on jette la liqueur décantée sur un filtre, on dessèche le filtre, on le brûle, on grille le résidu et on ajoute le cuivre résultant de la réduction de l'oxyde de cuivre au cuivre précipité, que l'on a lavé à l'eau et à l'alcool fort et séché au bain-marie (procédé californien).

En outre du moyen qui consiste à introduire dans le liquide un fil de fer mince et décapé, on peut encore reconnaître la séparation complète du cuivre à l'aide du sulfure d'hydrogène.

On peut, pour accélérer l'essai, faire couler la solution filtrée dans une coupe de porcelaine pourvue de bâtonnets de fer et, après la séparation du cuivre, précipiter, par le zinc, le nickel du résidu liquide ; le cobalt reste en dissolution.

Classen (6), au lieu du zinc, a préconisé la précipitation par le cadmium, qui est plus pur.

---

(1) *Handbuch der Chem. Untersuchungen*, 1874, p. 331.
(2) *Beilstein's Zeitschrift*, 1867, n° 10, p. 718.
(3) Krupp. *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen*, 1868, p. 48.
(4) Mohr. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIV, p. 443.
(5) Fresenius. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1864, t. III, p. 334.
(6) Classen. *Erdmenger's Journal*, n° 96, p. 259.

Wurtz (1) indique l'usage de l'hypophosphate de magnésium, qui, dans une solution de sulfate de cuivre additionnée d'acide sulfurique libre, donne de l'hydrure de cuivre qui, à la température de l'ébullition, se décompose en cuivre et en hydrogène.

D. *Mode de dosage du cuivre.* — Le dosage du cuivre se fait de deux manières différentes : à l'état métallique, comme on l'a précédemment indiqué (alors il doit y avoir accord entre deux pesées du métal, que l'on a soin de dessécher préalablement chaque fois avant de le peser), ou bien en calcinant le cuivre précipité et en déduisant le métal de l'oxyde formé.

Si l'on a précipité par le fer, le cuivre séparé renfermera toujours une plus ou moins grande quantité de sulfate de fer basique, suivant le soin avec lequel on a opéré le lavage. On peut déterminer ce sulfate. A cet effet, on fait dissoudre dans l'acide nitrique l'oxyde de cuivre grillé et pesé, on ajoute de l'ammoniaque à la solution, on place l'oxyde de fer précipité sur un filtre en papier pauvre en cendre, on sèche le filtre avec son contenu, on le brûle et on calcine le résidu ; on obtient ainsi l'oxyde de fer, que l'on retranche de l'oxyde de cuivre.

L'essai du cuivre *par voie galvanique*, indiqué il y a longtemps déjà par M'Candless (2), Luckow (3), Ulgreen (4), Lecocq, Boisbaudran (5) et autres, a été récemment développé par Luckow (6) et Steinbeck (7) et appliqué à l'analyse des schistes cuivreux de Mansfeld. Cette méthode convient parfaitement pour les substances riches en cuivre. Elle permet de séparer le cuivre, dans une solution d'acide nitrique, sous une forme cohérente et par suite moins oxydable, en présence de nickel, cobalt, zinc, fer et manganèse, et de doser les deux premiers métaux.

Le mercure, l'argent et le bismuth se déposent au pôle négatif en même temps que le cuivre ; l'arsenic et l'antimoine ne s'y rendent que longtemps après ; au pôle positif sont séparés, à l'état de peroxyde, le plomb et le manganèse en totalité, l'argent en partie seulement.

C'est sur l'emploi de l'électricité que repose aussi le procédé proposé par Renault et Herpin pour doser le cuivre dans ses alliages (8). La pile thermo-électrique de Clamond (9) est plus avantageuse que les piles galvaniques.

L'essai *calorimétrique* de Heine a été exécuté par Aubel (10) pour les scories, avec emploi de 12 liqueurs normales ; lorsqu'on en eut acquis une certaine habitude, l'erreur commise était à peine de 0.0015. La quantité du cuivre retenu par l'hydrate d'oxyde de fer, produit par l'ammoniaque dans le liquide en opération, influence le résultat de l'essai, principalement dans les substances où le cuivre est peu abondant ; c'est ce qu'ont montré des expériences avec les schistes de Mansfeld (11).

A Swansea, pour essayer des scories de cuivre, qui ne renferment du fer que dans certaines limites variables, on prépare les liqueurs normales en ajoutant au cuivre galvanique employé pour ces liqueurs autant de fer qu'il y en a dans la scorie correspondante ; la quantité de cuivre retenu par l'hydrate d'oxyde de fer est alors la même dans la liqueur normale et la liqueur d'essai.

Pour obtenir des tons bleus purs, il faut, d'après Wagmeister (12), employer des réactifs purs.

---

(1) *Loc. cit.*
(2) Fresenius. *Zeitschrift*, 1864, t. III, p. 334.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 235 et 296.
(4) *Journal fur praktische Chemie*, t. CII, p. 477.
(5) Fresenius. *Zeitschrift*, t. VIII, p. 253.
(6) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1869, p. 181.
(7) *Bergz. des Preussisch. Staat*, t. XVII, livr. 3 ; t. XX, livr. 1.
(8) Renauld. *Id.*
(9) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1875, p. 155.
(10) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVIII, p. 137.
(11) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1869, p. 302.
(12) *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-undHüttenwesen*, 1865, p. 270.

Eggertz (1) décèle, par ce procédé, de faibles proportions de cuivre dans des minerais de fer, dans le fer doux et l'acier.

Parmi les modes d'essai plus récents, il faut mentionner le dosage volumétrique de Galletti (2) par le ferrocyanure de potassium, celui de Schwartz (3) par le xanthate de potassium, celui de Tamm (4) par le sulfocyanure de potassium, celui de Rümpler (5) par l'iodure de potassium et l'oxyde de cuivre; dans ce dernier procédé, qui d'ailleurs avait déjà antérieurement été indiqué par Haen et Schwartz, on dose par l'hyposulfite de soude l'iode libre précipité en même temps que l'iodure de cuivre.

D'après Weil (6), on fait le dosage du cuivre en ajoutant à une solution de chlorure de cuivre, colorée en vert, une solution de chlorure d'étain titrée, jusqu'à la décoloration du liquide. Si la substance renferme du fer et du nickel, on précipite le cuivre métallique par le platinate de zinc, on le dissout et on le dose par le chlorure d'étain. Balling (7) a obtenu de bons résultats avec cet essai, et il a construit des tables faisant connaître la teneur en cuivre et en sous-sulfure de cuivre d'après la quantité de chlorure d'étain employée.

Préparation. — Depuis l'exposition de Londres de 1862, on a accompli des progrès importants dans la préparation du cuivre, tant par voie sèche que par voie humide (8).

PROCÉDÉ PAR VOIE SÈCHE

A. *Progrès dans le grillage des minerais et des mattes.* — On a cherché à utiliser, pour la fabrication d'acide sulfurique, l'acide sulfureux qui se dégage pendant la calcination et à soustraire du même coup la végétation voisine à l'influence délétère de ce gaz. Les appareils de grillage ont été perfectionnés dans ce sens, et souvent ils ont, en outre, eu pour effet de ménager le temps et le combustible et de rendre le grillage plus uniforme et plus complet (Le Harz, Mansfeld, les usines de Viviane à Swansea).

Pour les minerais en fragments volumineux et renfermant beaucoup de soufre, on a toujours employé de préférence des fourneaux à manche surbaissés et élargis vers la partie supérieure; pour les minerais peu sulfurés, on a fait usage de fourneaux d'une plus grande hauteur, à parois droites et rétrécies supérieurement (fourneaux à silice).

Le principe du grillage en courant de poussière (9) a été perfectionné, principalement dans les fourneaux de Gerstenhæfer (10), Stetelfeld (11), Hasenclever-Helbig (12), pour le traitement de matières cuivreuses d'un volume très-réduit, mais pouvant être réunies en gros fragments au moyen de l'argile, de la chaux, des eaux-mères de sulfate de fer, etc. (13).

Perret (14) calcine, dans son four, simultanément des minerais en fragments et en gravats et même des pyrites de 1 à 2 millièmes de soufre : ces résidus peuvent ainsi être transformés en un fer doux propre au laminage.

Spence (15) utilise pour le grillage des minerais l'excès de chaleur qui s'échappe d'un fourneau de fusion.

Là où, par suite de son mélange avec les gaz du fourneau ou de sa trop faible quantité,

---

(1) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1862, p. 218.
(2) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung* 1869, p. 362.
(3) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1869, t. 302.
(4) *Chemical News*, 1871, n° 24, p. 91.
(5) *Journal für pratische Chemie*, t. CV, p. 193.
(6) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 464.
(7) *Oesterr. Bergzeitg*, 1871, n° 17.
(8) Kerl. *Grundriss der Methallhüttenkunde*. Leipzig, 1873, p. 105.
(9) *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 114.
(10) Gersteinhœfer. *Die Schwefels aurefabrication*. Berlin, 1872.
(11) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1868, p. 374; 1870, p. 448.
(12) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 182; 1872, p. 16.
(13) Comparer l'article de ce Rapport : Fabrication de l'acide sulfurique, par Robert Hœsenclever.
(14) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1873, p. 407.
(15) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 150.

l'acide sulfureux ne peut être utilement transformé en acide sulfurique, on le dirige sur des piles de coke imprégné d'une solution de soude; on prévient ainsi son action nuisible sur la végétation.

B. *Progrès dans la fusion.* — En élargissant dans les fours à manche l'espace de fusion et leur donnant une capacité de section correspondante, en augmentant le nombre des formes et en évasant la partie supérieure des fours, de manière que la section transversale y soit plus grande qu'au niveau des formes, on est arrivé à augmenter la production, à mieux utiliser la matière première, à donner une plus grande régularité à la marche de la fusion et à diminuer la consommation de combustible (four oblong de Raschett (1), four rond de Pilz) (2). Le procédé a aussi été rendu plus rapide, surtout dans la période du passage des minerais et des mattes à l'état de cuivre noir. Ce progrès a été obtenu par l'insufflation de l'air dans le minerai fondu, par l'insufflation d'air comprimé dans la pierre fondue, par l'agitateur (Rittinger) (3) ou dans le four de Bessemer (Kupelwieser (4) et de Fosta) (5). On fond les pierres cuivreuses avec du nitre (Wagner) (6), on calcine plus fortement et on transforme les pierres en cuivre noir et en cuivre d'affinage dans le fourneau à réverbère.

C. *Progrès dans la réduction du cuivre noir.* — L'opération s'exécute d'une manière plus rapide et plus complète, et cela principalement grâce à l'emploi de la vapeur d'eau.

On asperge avec de l'eau le cuivre noir en fusion, puis on fait agir l'air du soufflet (Leclerc) (7); on peut aussi procéder d'une manière inverse (Guillemin) (8). On peut également faire fondre le métal dans une flamme de gaz d'éclairage et d'oxygène, qui donne lieu à la formation de vapeur d'eau (Tessié du Motay) (9). Enfin, on introduit la vapeur dans le métal fondu par des conduits d'argile.

Les manipulations de l'affinage, ainsi que les réactions chimiques que présentent ses diverses phases, sont exposées en détail dans une série d'ouvrages, parmi lesquels nous citerons ceux de Stetelfeld (10), Graddeck (11), Lenschuer (12), Guerhardt (13), Hampe (14).

Matthiessen (15) et Russel expliquent ainsi la particularité que possède le cuivre, pendant qu'il se refroidit, de descendre dans les formes en dégageant du gaz et de s'y boursoufler: le sous-oxyde de cuivre, qui, d'après Dick (16), existe toujours dans le cuivre martelé, est réduit par la poussière de charbon de bois. Celle-ci est entraînée au fond mécaniquement par les courants qui descendent de la surface lorsqu'elle commence à se refroidir. L'oxyde de carbone formé de cette manière et répandu dans toute la masse s'échappe tant que la surface reste liquide; lorsque la solidification de la surface a rendu la sortie du gaz impossible, il se produit des boursouflures dans l'intérieur du métal.

Les fontes sont poreuses si elles ont été produites dans des creusets de graphite; elles ne le sont pas si les creusets sont pourvus intérieurement d'un revêtement d'argile.

D'après Caron (17), le cuivre en fusion absorbe de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone qui

---

(1) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 412.
(2) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 306.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 155.
(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p, 136.
(5) *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 154.
(6) *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 116.
(7) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 74.
(8) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVIII, p. 92.
(9) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. XLVII, p. 457.
(10) *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 154.
(11) *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 117.
(12) *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 155.
(13) *Zeitschrift der deutschen Ingenieur*, n° 16, p. 565.
(14) *Preuss. Zeitschr. für Berg.*, etc., t. XXI, p. 5.
(15) *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 96.
(16) *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 35; 1863, p. 158.
(17) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 113.

s'échappent pendant le refroidissement du métal. D'après Bœttger et Stetelfeld (1), le dégagement de gaz est dû aussi à l'acide sulfureux. Cet acide peut se former pendant le refroidissement du cuivre, si le sous-oxyde de cuivre, qui existe toujours dans le métal, y rencontre du sous-sulfure de cuivre sur lequel il réagit; l'acide sulfureux peut aussi se produire pendant la pleine fusion du cuivre qui l'absorbe et qui l'abandonne au moment où il se solidifie.

Comme il suffit de petites quantités de matières étrangères pour altérer la malléabilité du cuivre, on s'est efforcé d'étudier les procédés d'analyse permettant de découvrir avec précision de très-faibles doses de ces matières. Des procédés de ce genre ont été présentés, entre autres, par Abel et Field (2), Reischauer (3), Fleitmann (4), et plus récemment par Hampe (5). Violette (6) démontra dans le cuivre la présence du sélénium. Abel (7), pour y mettre en évidence le sous-oxyde de cuivre, traita le métal par l'acide sulfurique étendu et le nitrate d'argent. L'acide décompose le sous-oxyde en un oxyde qu'il dissout et en cuivre métallique qui précipite une quantité d'argent exactement égale à la moitié du sous-oxyde de cuivre. Des analyses de diverses sortes de cuivre ont été publiées par Abel et Field (8). Lœwe, de Lill, Eschka, ont fait connaître des analyses de cuivres autrichiens (9), Guerhardt des analyses du cuivre du Chili, Hampe (10) des analyses du cuivre du Bas-Harz. Une statue de Bouddha trouvée dans l'Indoustan (11), était formée de cuivre brut fondu.

D'après Rust (12), un bon moyen de souder le cuivre consiste dans l'emploi d'un sel de phosphore. Becquerel (13), Crace-Calvert et Johnson (14) ont fait des expériences sur la corrosion du cuivre par l'eau de mer. Chevallier a publié un travail sur le caractère toxique du cuivre et sur la convenance de son usage pour les ustensiles de cuisine (15). O'Neil (16) a constaté que le poids spécifique du cuivre diminue par le laminage, la chaleur développée par ce travail augmentant le volume des molécules, et celles-ci conservant leurs nouvelles dimensions d'une manière permanente.

Procédés par voie humide. — Les procédés hydro-métallurgiques ont acquis une grande importance, d'abord parce que, dans les minerais riches ou pauvres, ils favorisent l'extraction de l'or et de l'argent, et ensuite parce qu'ils permettent d'exploiter des minerais dont la faible proportion de cuivre ne pourrait en être retirée utilement par voie sèche. Grâce aux perfectionnements apportés dans le mode de chloruration, on a pu isoler le cuivre des pyrites pauvres résultant de la fabrication d'acide sulfurique, et ces résidus, qui auparavant n'étaient que du lest inutile encombrant les fabriques, ont pu être transformés en fer doux ou spongieux dans les fours à puddler, etc. En 1869, on a produit en Angleterre, avec ces résidus de pyrites, 7,600 tonnes de cuivre.

La fabrication du cuivre par voie humide présente les opérations suivantes :

1. *Opération pour rendre soluble le cuivre combiné ou non.* — On n'en est dispensé que s'il

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 117.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIII, p. 254.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 195.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXV, p. 32.
(5) *Preuss. Zeitschrift für Berg.*, etc., t. XXI, n° 5.
(6) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 480.
(7) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1868, p. 267.
(8) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 111; 1867, p. 115.
(9) *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 118.
(10) *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 155.
(11) *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 153.
(12) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 158.
(13) Rust. *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 118.
(14) Crace-Calvert et Johnson. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 301.
(15) Chevallier. *Le cuivre et les sels de cuivre sont-ils toxiques?* Paris, Maulde et Renou, 1867.
(16) O. Neil. *Wagner's Jaresbericht*, 1862, p. 100.

existe naturellement des solutions de sulfates formées par la déliquescence des composés sulfurés du cuivre (eaux de cémentation hongroises) (1).

a. Les minerais dans lesquels le cuivre est combiné à l'état d'oxyde peuvent être traités par l'acide sulfureux, la vapeur d'eau et l'air, pour former des sulfates; mais cette manière de procéder est rarement employée (Stadtbergen (2), Rheinbreitenbach (3) Skofia) (4). Le plus souvent on fait agir sur ces minerais l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, suivant le prix de ces acides dans la localité et la facilité d'utiliser avantageusement le sulfate de fer obtenu comme produit secondaire; avec le fer chloruré, cette utilisation est difficile à réaliser. Par le grillage de minerais d'oxydes avec des pyrites, on peut également transformer le cuivre en sulfate soluble dans l'eau.

Les minerais qui renferment de la chaux occasionnent une dépense d'acide considérable qui augmente notablement les frais de l'exploitation. On recommande, dans ce cas, de griller préalablement le minerai et de séparer la chaux caustique par le lavage à l'eau (procédé de Wagner, Proth et Bischof), ou bien d'employer des dissolvants pour lesquels la présence de la chaux ne présente pas d'inconvénient; tels sont : l'ammoniaque ou une solution de chlorure de fer et de sel marin; la première, en présence d'oxyde de cuivre, forme, soit de l'oxyde de fer et du chlorure de cuivre soluble dans une dissolution de sel marin, ou bien du bichlorure de fer qui dissout avec énergie l'oxyde et même le sulfure de cuivre.

Haeffely (5) indique comme moyen d'extraction la liqueur résultant de la préparation du chlore par l'acide chlorhydrique et le manganèse.

b. Les minerais sulfurés sont grillés seuls ou en mélange avec des pyrites, de manière seulement à transformer le sulfure de cuivre en sulfate, qui se dissout dans l'eau pure ou acidulée.

En soumettant les minerais sulfurés à la calcination complète, ils passent à l'état d'oxyde et le cuivre peut alors en être extrait comme des oxydes naturels.

Plus rarement on abandonne à l'air les minerais incomplétement calcinés, et on extrait par le lavage le sulfate de cuivre qui s'est formé.

Un procédé plus fréquemment employé, c'est la chloruration que l'on applique spécialement aux minerais dans lesquels la proportion de cuivre ne dépasse pas 6 pour 100 et où le soufre est aussi peu abondant. On grille le minerai avec du sel marin; il se forme du chlorure de cuivre que l'on sépare par volatilisation et condensation; plus ordinairement on extrait ce chlorure par l'eau, et le résidu renfermant encore des composés de cuivre est épuisé par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Cette eau acidulée s'obtient par condensation, dans des chambres de coke, des vapeurs d'acide chlorhydrique qui se dégagent pendant le grillage. — Lorsque les minerais contiennent de l'antimoine et de l'arsenic, l'acide chlorhydrique est très-impur.

En opérant le grillage avec précaution, on peut, par ce procédé, traiter encore des minerais contenant de 5 à 6 pour 100 de plomb. Le résidu, formé en grande partie de chlorure et de sulfate de plomb, peut abandonner ce métal par un procédé que l'on pratique actuellement en Angleterre. On le mélange avec de la chaux et du charbon et on le porte dans un four à manche; on l'y dispose par couches, sur chacune desquelles on étend un lit de chlorure de calcium. Par la bouche du four, il s'écoule une masse fluide qui se rend dans une mare où elle dépose du plomb; au-dessus du métal surnage une scorie calcaire épaisse, et le chlorure de calcium, liquide comme l'eau, continue à couler plus loin et est de nouveau utilisé. Si le chlorure de calcium manque dans l'opération, il ne se forme que de petits globules de plomb qui ne se réunissent pas et qui peuvent facilement être entraînés par la fumée.

L'argent que peuvent contenir les lessives cuivreuses ne peut pas toujours en être extrait

(1) *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1867, n° 9.
(2) *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und-Hüttenwesen*, 1871, p. 109.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 113.
(4) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1870, p. 200.
(5) Haeffely. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXV, p. 315.

par le procédé de Claudet au moyen de l'iodure de potassium, notamment lorsque le sel marin est en trop grande quantité dans ces lessives. Cette extraction réussit mieux par la manière d'opérer que l'on suit en Angleterre. On fait couler les lessives cupro-argentines à travers du fer; on sépare la couche supérieure de cuivre, qui est plus riche en argent, de la couche inférieure; on la dissout dans une solution de bichlorure de cuivre; il se forme du chlorure de cuivre et du chlorure d'argent; on dissout ces corps dans une solution de sel marin et on y précipite l'argent au moyen du cuivre.

Si l'on introduit de l'acide sulfhydrique dans la solution cupro-argentine, il se précipite d'abord de l'argent avec un peu de cuivre. Les derniers résidus de l'extraction des pyrites calcinées contiennent très-peu de soufre et peuvent être employés à la fabrication du fer doux et de l'éponge de fer, qui sert à précipiter le cuivre de cémentation et à revêtir les fours à puddler.

Kopp (1) a proposé d'exposer les pyrites grillées à l'air et à l'humidité pendant quelque temps, de les asperger avec une solution de sel marin, puis de les extraire par un mélange de solution de sel marin et d'acide chlorhydrique.

A Stephanshütte, en Hongrie, la masse cuivreuse grillée avec des mattes est traitée par une solution chaude et concentrée de sel marin; dans la solution formée, on précipite d'abord l'argent par le cuivre, puis celui-ci par le fer.

c. Les *alliages* du cuivre, en particulier le cuivre noir, lorsqu'ils renferment des métaux nobles, sont traités, à l'état granulé, par l'acide sulfurique étendu et chaud au contact de l'air. L'or, l'argent, et même du sulfate de plomb se séparent, et l'on obtient, comme produit secondaire de la réaction, du sulfate de cuivre qu'on pourrait transformer en cuivre métallique en calcinant avec du charbon et réduisant le résidu, dans le cas où il ne devrait pas être livré au commerce.

Si le cuivre renferme du nickel, on peut, par cristallisation fractionnée de la solution de sulfate, obtenir du sulfate de cuivre pur et en retirer, en outre, un sulfate de nickel mélangé de cuivre, au moyen duquel on peut préparer un alliage des deux métaux (Mansfeld).

Pour la fabrication sur une plus grande échelle de cet alliage, il est bon de griller la grenaille de cuivre dans un fourneau à réverbère (Hongrie) avant de la dissoudre dans l'acide sulfurique.

II. *Épuration des lessives.* — En ajoutant avec précaution aux solutions un *lait de chaux*, on peut en séparer l'oxyde et l'arséniate de fer, ce qui a pour effet d'exiger moins de fer pour précipiter et de faire obtenir un cuivre plus pur.

III. *Précipitation du cuivre.* — Elle peut s'opérer :

A. Par le fer forgé et par le fer doux exempt de cuivre ou non; dans ce dernier cas, le fer est préparé avec des résidus de pyrites chargés de cuivre ou avec des scories de cuivre riches en fer (Kronstadt).

Le fer spongieux est le plus efficace parmi ces moyens de précipitation, et le cuivre qu'il peut contenir s'ajoute à celui qu'on retire du minerai.

On peut accélérer la réaction par la chaleur, par une grande surface donnée au fer, par l'agitation du liquide, qui se fait le mieux au moyen d'agitateurs ou dans des tonneaux tournants.

La dépense réelle de fer est plus grande que ne l'indique la théorie, parce qu'une partie du métal est oxydée par le sulfate de fer présent au sein du liquide et aussi par l'acide libre qui y existe également.

Comme moyens de diminuer la quantité de fer à employer, on a recommandé : la précipitation à l'abri de l'air (dans des réservoirs chauds et couverts), la séparation partielle de l'oxyde de fer par la chaux, l'addition de matières organiques pendant la précipitation.

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIX, p. 403.

Le cuivre de cémentation est, autant que possible, isolé des sels de fer basiques par le tamisage et le lavage; dans cette opération, il est difficile d'éloigner une certaine quantité de graphite provenant du fer doux employé pour la précipitation. Pour entraîner des particules de fer qui ont pu être retenues, on traite le cuivre de cémentation par une solution étendue de sulfate de cuivre ou par de la lessive cuprique.

Les procédés suivants ont été employés dans le but de se dispenser de l'usage du fer :

B. *Précipitation par voie galvanique, d'après Fitzgerald* (1) *et Patera* (2), *dans l'appareil de Jacobi.* — Elkingston (3) place du cuivre noir impur, en guise de plaques positives, dans une solution de sulfate de cuivre. Le cuivre des plaques entre en dissolution sous l'action du courant galvanique et vient se déposer à l'état de pureté au pôle négatif (formé par des plaques de cuivre pur). Au fond des vases s'amasse une boue formée d'or, d'argent, d'étain, d'antimoine, etc.

C. *Précipitation du cuivre à l'état sulfuré par l'acide sulfhydrique.* — Ce gaz est produit, d'après la méthode de Sinding, au moyen d'un mélange de gaz d'éclairage et de vapeur de soufre; il est dirigé dans une chambre, dans laquelle, à travers le plafond percé de trous, ruisselle la solution cuprique.

On prépare encore l'acide sulfhydrique au moyen du sulfure de baryum et de l'acide chlorhydrique; dans ce cas, en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution de chlorure de baryum, on obtient du blanc fixe, et l'acide chlorhydrique peut être régénéré et utilisé de nouveau (procédé Wagner).

Un autre procédé de cette préparation consiste à faire réagir ensemble le sulfure de sodium et l'acide carbonique. Le gaz se rend sous le fond poreux d'un vase couvert renfermant de la solution cuprique. Il se forme du carbonate de soude comme produit secondaire.

Haeffely précipite par le sulfure de calcium basique obtenu comme résidu après le lessivage de la soude brute. Le sulfure de cuivre obtenu par ce procédé est comprimé dans des presses de filtre; puis on le fond pour le transformer en matte, ou bien on le grille et on le fait passer à l'état de cuivre noir ou de sulfate.

D. *Précipitation par la chaux.* — L'oxyde ou le chlorure de cuivre précipité par un lait de chaux et entraînant du fer est transformé, par la fusion, en cuivre noir. Künzel affirme que le cuivre ainsi produit devient cassant au laminage.

Alliages du cuivre. — Matthiessen (4) définit un alliage: la dissolution solidifiée d'un métal dans un autre. Les métaux peuvent être divisés en deux classes, suivant que, en entrant dans la constitution d'un alliage, ils y conservent certaines de leurs qualités physiques ou non. La chaleur spécifique des alliages de cuivre et d'étain est la moyenne des chaleurs spécifiques des deux métaux. Les alliages de cuivre et de zinc ont tous la même forme cristalline. L'adjonction d'un métal de la première classe diminue la conductibilité calorique du cuivre. Sa conductibilité électrique est toujours inférieure à la moyenne de celle des éléments alliés.

Un fil de cuivre contourné en spirale a pu être redressé par une force de traction de 500 grammes, tandis qu'un même fil formé d'un alliage de cuivre et d'étain a supporté cet effort sans perdre sa forme de spirale.

Les charges de rupture pour divers fils de même diamètre ont été les suivantes :

Fil de cuivre trempé........................	15 kilogrammes environ.
Étain..	$3^k.5$
Fil trempé d'un alliage de cuivre et d'étain....	40 à 45 kilogrammes.
Alliage d'étain et de cuivre..................	$3^k.5$ environ.

(1) Fitzgerald. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIV, p. 158.
(2) Patera. *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 102; 1868, p. 117.
(3) Elkington. *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 105; 1872, p. 181.
(4) Matthiessen. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIV, p. 241.

Enfin on indique encore un coefficient qui, multiplié par le nombre qui exprime la conductibilité électrique d'un métal dans un alliage quelconque, donne la valeur électrique de ce métal dans l'alliage que l'on considère.

Bischof (1) a imaginé une méthode d'essayer la dureté d'un métal ou d'un alliage se fondant sur ce fait que, laminé à un certain degré, un métal se laisse d'autant plus souvent ployer en deux sens opposés qu'il est plus pur. En représentant la flexibilité du zinc par 100, celle de l'alliage zinc et 5 pour 100 cuivre sera exprimée par 80; celle de zinc et 1 pour 100 cuivre, par 61; celle de zinc et 0.5 pour 100 cuivre, par 54.

Puscher (2) parvient à colorer les alliages métalliques en précipitant sur eux des sulfures métalliques dont les propriétés colorantes avaient déjà été signalées par Wagner. On dissout 50 grammes d'hyposulfite de soude dans un $^1/_2$ litre d'eau; on y verse une solution de 15 grammes d'acétate de plomb dans 250 centimètres cubes d'eau; on chauffe à 80 ou 100° centigrades la solution claire d'hyposulfite de plomb et de soude, et on y plonge l'alliage qu'on veut colorer : du sulfure de plomb se dépose à la surface du métal et lui communique des couleurs brillantes d'une grande beauté. On obtient une coloration analogue par l'emploi du sulfate de cuivre ou de composés d'antimoine, à la place de l'acétate de plomb.

Cuivre et or. — L'alliage japonais, le *shakdo,* à 1 ou 10 pour 100 d'or, devient d'un noir bleuâtre par l'ébullition dans un mordant fait avec du sulfate de cuivre, de l'alun et du vert-de-gris. On l'emploie pour fabriquer des fourreaux d'épées et de sabres, des boucles, des agrafes, etc. Soudure (3) :

Schakdo	3
Zinc	10

Cuivre et argent (4). — L'alliage japonais *gin shi bu ichi,* à 30 ou 50 pour 100 d'argent, sert à la décoration des armes blanches et des pipes; le mordant ci-dessus le colore en gris.

Le métal appelé *mokume* est formé par le martelage de plaques superposées d'or, de *shakdo,* d'argent, de cuivre et de cuivre blanc.

Soudure pour le *gin :*

Argent	10
Laiton	5
Étain	3

Pour le *mokume :*

Argent	10
Laiton	1 $^1/_2$

Un alliage antique trouvé dans les ruines de Medellin, dans la Nouvelle-Grenade, était composé, suivant Damond (5), de :

Cuivre	52.35
Or	35.49
Argent	11.94

Les monnaies romaines avaient pour composition :

Volusianus	33.18	pour 100 argent.
Posthumus	17.38	— —

Abel a recommandé, pour les ouvrages de bijouterie, des alliages d'argent, de cuivre, de cadmium et d'or.

Bibra (6) a publié l'analyse d'un grand nombre de monnaies d'argent anciennes.

(1) Bischof. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIX, p. 466.
(2) Puscher. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 421.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIII, p. 289.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CIII, p. 289.
(5) *Moniteur scientifique* 1867, p. 152.
(6) *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 197.

Cuivre et mercure (amalgame de cuivre). — Pour le préparer, on fait, d'après Gulielmo, un mélange de :

Sulfate de cuivre pulvérisé	4 parties 1/2.
Mercure	3 — 1/2.
Poudre de fer	1 partie.

on triture le tout, dans une coupe de porcelaine, avec 12 parties d'eau de 60 à 70° centigrades, jusqu'à ce que le liquide surnageant ait pris une couleur vert jaunâtre. L'amalgame formé est ensuite débarrassé, par le lavage, des particules de cuivre et de fer. Joule obtient l'amalgame de cuivre en séparant, par voie électrolytique, les métaux de leurs sels en dissolution. Lœw traite la poussière de cuivre par le mercure et le nitrate de mercure. (La poussière de cuivre s'obtient en réduisant l'oxyde de cuivre par le gaz d'éclairage, ou bien en traitant par le zinc une solution de sulfate de cuivre additionnée d'acide chlorhydrique.) Cet amalgame, qui forme une bouillie épaisse, est employé comme mastic pour souder les tubes de porcelaine et de verre et pour la reproduction des gravures sur acier; mais principalement on en fait usage pour le plombage des dents. L'amalgame de cadmium et la combinaison amalgamée de :

Étain	61.1
Argent	38.8
Cuivre	0.1

conservent dans la bouche toute leur blancheur, tandis que l'amalgame de cuivre se ternit beaucoup.

Cuivre et zinc. — Les propriétés du laiton et ses usages industriels ont été étudiés à fond par Percy dans des communications qu'il a publiées sur ce sujet (1).

Le laiton peut prendre un beau moiré, si on le fait bouillir dans une solution concentrée de sulfate de cuivre contenant quelques petits clous de fer.

Pour *émailler* le laiton, il faut le recouvrir d'une couche de cuivre, et, dans le but de le revêtir d'une couche de plomb, on le plonge dans l'oxyde de plomb dissous dans une lessive alcaline chaude, et on le touche avec une baguette de zinc.

Suivant Puscher (2), on produit sur le laiton une couche de cuivre très-adhérente en plongeant les objets, pendant 1 minute environ, dans une solution chaude de :

Sulfate de cuivre	10 parties.
Sel ammoniac	5 —
Eau	160 —

On laisse égoutter, on chauffe sur un feu de charbon jusqu'à l'apparition d'une belle couleur rouge, puis on rince avec de l'eau et l'on sèche.

D'après Stolba, on peut étamer à froid des objets en laiton (et aussi en cuivre et en fer) en les frottant alternativement avec une solution de chlorure de zinc et avec de la poudre de cuivre, à l'aide d'un chiffon; on nettoie ensuite dans l'eau et on fourbit avec de la craie.

Par un procédé de Edridge et Merret, les épingles à cheveux reçoivent un enduit d'étain par l'immersion dans de l'étain fondu contenu dans un vase qui peut tourner autour d'un axe vertical. On retire les épingles avec une pince et on les place avec de l'eau sur un tamis que l'on agite par un mouvement de va-et-vient.

Bœttger recouvre d'une couche de zinc le laiton et le cuivre, en chauffant de la grenaille de zinc avec une solution saturée de sel ammoniac. Les objets, mordancés préalablement à l'acide chlorhydrique, sont plongés dans ce liquide et, en quelques minutes, s'y revêtent d'une couche de zinc très-brillante.

On peut donner aux objets en laiton un ton jaune plus vif et imitant l'or. A cet effet, on les corrode d'abord avec de l'acide sulfurique étendu; ensuite on les plonge dans l'acide nitrique fort, ou dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique; puis on les rince rapi-

(1) Percy. *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 167.
(2) Puscher. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 47.

dement avec beaucoup d'eau. Par cette opération le laiton est devenu plus riche en cuivre à la surface. Si l'on emploie l'acide nitrique étendu, afin d'éviter les vapeurs nitriques, les objets ne prennent pas un éclat suffisant. Par une addition de sel marin ou d'acide chlorhydrique, on modifie la nuance de la couleur.

Ainsi que l'ont démontré Crace-Calvert et Johnson, le laiton, formé par la combinaison du cuivre et du zinc dans le rapport de leurs poids atomiques, se dissout d'une manière régulière dans l'acide sulfurique hydraté avec dégagement d'acide sulfureux; si la dose de cuivre est plus forte, la dissolution a lieu plus rapidement. Avec de l'acide étendu, on obtint le résultat contraire; mais il y avait encore de l'acide sulfureux parmi les produits gazeux de la réaction.

Un alliage de parties égales de cuivre et de zinc s'est dissous d'une manière uniforme dans l'acide nitrique de 1.14 de densité; un alliage de zinc et cuivre dans le rapport de 5 : 1 est entré en dissolution après un séjour de vingt-quatre heures dans l'acide nitrique de 1.08 de densité.

Des alliages renfermant plus de 2 atomes de zinc pour 1 atome de cuivre ont été rapidement attaqués par l'acide nitrique étendu de 1.10.

L'alliage CuZn était à peine influence et une plus grande quantité de cuivre devenait même protectrice contre l'atteinte de l'acide.

L'acide chlorhydrique, en agissant sur l'alliage à parties égales de cuivre et zinc, n'en a extrait que du zinc; l'acide étendu n'a pas dissous de zinc dans ce même alliage après une heure de contact; il a, au contraire, retiré presque tout le zinc d'alliages composés de 4 à 5 atomes de zinc pour 1 atome de cuivre.

Knaffl a indiqué un moyen de colorer le laiton en noir. On l'immerge dans une liqueur chauffée à 50 degrés et contenant en dissolution :

Acide arsénique...........................	1/2 partie.
Acide chlorhydrique.......................	1 —
Eau.......................................	20 parties.
Acide sulfurique..........................	1/4 partie.

On touche ensuite l'objet avec une baguette de zinc, on rince et on sèche. — Un procédé de Puscher fait obtenir de belles colorations de nuances diverses.

Au laiton en plaques, on peut donner une surface grenue qui conserve cette conformation après une dorure subséquente. On peut produire ce *grainage* par le frottement avec le mélange humide et sous forme de bouillie, consistant en poudre d'argent, sel marin et tartre; mais cette manière de procéder n'est applicable qu'aux surfaces lisses; il ne convient point pour les surfaces ciselées, parce qu'on ne peut, avec la brosse, suivre toutes les courbures et tous les creux.

Stœtzel recommande un procédé qui peut servir pour les surfaces de toute nature. On abandonne les objets pendant douze heures dans un mordant préparatoire composé de :

Acide sulfurique concentré..................	1 volume.
Acide nitrique ordinaire....................	1 —
Eau...	8 —

Au bout de ce temps on retire les objets, on les rince, on les replonge dans le liquide qui a déjà servi, puis on les porte rapidement dans l'acide nitrique concentré et frais. Finalement, pour donner du brillant, on les introduit dans un bain de :

Acide nitrique concentré..................	2 volumes.
Acide sulfurique..........................	1 —

le tout additionné d'un peu de sel marin. On rince dans l'eau, on fait passer à travers une solution étendue de carbonate de soude et on sèche à l'aide de la sciure de bois.

Mathey reproche à ce procédé de ne donner que de petits trous formés par corrosion, tandis qu'un bon grainage doit produire de petites saillies faisant relief au-dessus de la surface lisse. On obtient de bons effets par le moyen suivant : On corrode les objets dans des acides presque saturés par un sel de zinc. La surface des objets étant alors terne, on la rend brillante dans un bain de :

Acide sulfurique	2 parties.
Acide nitrique	1 —
Et un peu de sel marin.	

On sèche dans un séchoir ou dans de la sciure de bois chaude, puis on applique une couche de vernis d'or mat et transparent, préparé avec du safran, sang de dragon, etc., et dissous dans l'esprit de vin et l'huile de lavande. On peut aussi précipiter sur les objets le cuivre d'une solution de sulfate, au moyen du courant galvanique, et produire ensuite une dorure dans le même bain.

Le *laiton blanc* de Parson (1), si utile pour les coussinets et autres parties des machines, est un laiton particulier qui, pour le forage et la tournure, se comporte comme les autres laitons, mais qui est moins cher et plus durable.

Dans un beau *laiton cristallisé*, Bauer a trouvé :

Cuivre	74.31
Zinc	25.34

Composition correspondant à Cu^3Zn.

La composition du *laiton chinois* (*sin chu*), déterminée par Pumpelli, était :

Cuivre	10 parties.
Zinc	5 —

pour les meilleurs, et :

Cuivre	10 parties.
Zinc	2.7 —

dans une qualité inférieure. La soudure pour cet alliage est formée de :

Laiton	10
Cuivre	1/2
Zinc	6

Les éléments principaux du laiton, c'est-à-dire le cuivre et le zinc, contiennent, entre autres substances, les alliages usuels suivants, dont les propriétés sont plus ou moins modifiées par le mélange d'autres métaux :

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*	*m*	*n*	*o*
Cuivre	89.88	90.74	90.00	90.69 88.16	87.48 83.13	93.46 84.55	8.64	60.2	54.0	58.86	96.06	80.07	53.3	89.3
Zinc	9.32	8.33	8.98	8.97 11.42	12.44 16.97	6.60 15.79	12.2	38.1	40.5	40.22	2.71	16.61	46.7	10.7
Étain	.....	.....	.....	.....	.....	.....	1.1	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Fer	.....	.....	.....	.....	.....	.....	0.3	1.6	5.5	.....	0.85	.....	.....	.....
Or	1.03	0.97	0.91	0.05	0.03	0.05	.....	.....	.....	.....	.....	0.98	.....	.....
Bismuth	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Plomb	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	1.90	.....	1.14	.....	.....

a à *g*. *Or talmi.* — D'après Winkler, les véritables articles de Paris en or faux sont confectionnés avec des plaques de cuivre, de tombek ou de laiton, recouvertes d'une feuille d'or et laminées ensemble ou étirées en fils.

Ces produits renferment environ 1 pour 100 d'or à l'état de couche superficielle; ils sont très-durables.

Sous la même dénomination, on fabrique des alliages analogues, mais obtenus par voie galvanique et dont la dorure est beaucoup plus faible. Tels sont, par exemple, les boutons

(1 Parson. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 92.

de manchettes des fabriques Glatan (*d*), Rix (*e*) et Feitel (*f*), à Vienne. (Le nombre supérieur indique la composition du disque superficiel, le nombre inférieur celle du bouton.) Ces articles sont, sous le rapport de la durée, de beaucoup inférieurs aux précédents Souvent même les alliages, étant composés suivant des proportions inégales, ne peuvent acquérir la solidité de l'or talmi, malgré une dorure galvanique très-intense.

h. Le métal d'Aisch, suivant Sanerwein (1).

i. Le *sterro* de Rosthorn, pouvant être forgé et martelé à froid. On le distingue en sterro fondu et en sterro martelé; le premier est employé à la fabrication des armes, tourillons, cylindres, robinets, etc.; avec le second on fait des vis, boulons, coupeurs hollandais, etc.

k. Alliage *en imitation d'or*, pour clefs et chaînes de montres, etc.

l. Monnaies romaines. Titus.

m. Bronze de Rœmer Fischer dont est formée la statue du comte Otto de Henneberg, à Rœmhild, d'après Reichard.

n. Composition de soudure forte, d'après Volk.

o. Pour les diverses parties métalliques qu'il faut souder solidement aux tuyaux de cuivre, d'après les mêmes.

Cuivre et étain (bronze, métal de cloche, etc.). — Suivant Crace-Calvert et Johnson, les alliages CuSn et Cu^2Sn sont difficilement attaqués par l'acide nitrique de 1.25 de densité; ils le sont beaucoup plus énergiquement si l'un ou l'autre métal prédomine. Les alliages renfermant un excès de cuivre sont protégés contre l'action de l'acide chlorhydrique; par contre, les alliages riches en zinc se dissolvent plus vite que chacun des éléments constituants. Tous les alliages de cuivre et d'étain, par exemple ceux à 10, 15, 35 pour 100 de cuivre, sont, jusqu'à une certaine limite, inaltérables dans l'acide sulfurique concentré.

L'expérience a démontré que les statues de bronze élevées sur les places publiques des grandes villes, au lieu de se recouvrir d'une belle patine verte comme la malachite, prennent une apparence foncée et sale, semblable à la fonte de fer. Cela est dû probablement à l'influence des vapeurs d'acide sulfhydrique et de soufre provenant de la combustion de la houille ou de l'enthracite.

D'après Magnus et Weber, la composition du bronze ne paraît avoir aucune influence sur la formation de la patine. Des bronzes qui avaient pris une patine également belle ont montré une composition très-différente : le cuivre y a varié entre 77 et 94 pour 100, l'étain entre 0.8 et 9 pour 100; le zinc a atteint jusqu'à 19 pour 100; le fer, le plomb et le nickel s'y trouvaient également en quantités très-diverses.

Des expériences faites à Berlin ont montré que l'on peut empêcher, dans une certaine mesure, la formation sur les statues de cette espèce de croûte foncée dont l'aspect est si désagréable. Il suffit de les frotter souvent avec de l'huile, dont une mince couche reste adhérente au bronze et le protége. L'action de l'huile consiste, sans doute, à empêcher le contact de l'humidité; la poussière peut ainsi plus difficilement se fixer sur le métal et produire des incrustations par l'absorption de gaz et de vapeurs. Ce moyen ne fera certes pas apparaître sur le bronze une belle patine vert clair, mais au moins celle-ci possédera-t-elle ses autres propriétés, et notamment la texture particulière et la transparence de sa surface.

Elster a poussé plus loin l'étude de ce sujet. En lavant les statues noircies avec une lessive étendue de potasse, on a pu faire réapparaître la patine verte : les matières organiques se sont dissoutes dans le liquide alcalin, et le sulfate de cuivre, etc., qu'elles masquaient, a été mis à nu.

Dans une patine formée sur un vieux bronze, Privoznik a distingué trois couches : une extérieure, d'un bleu indigo, était constituée par du monosulfure de cuivre; une seconde, d'un gris noir, était du sous-sulfure de cuivre; une troisième, noire, renfermait 23.2 pour 100 d'étain et les éléments accidentels du bronze : arsenic, antimoine, nickel.

Riche a examiné les alliages de cuivre et d'étain au point de vue de leur *densité*. Il a trouvé que celle-ci augmente assez régulièrement, depuis l'alliage le plus riche en étain, Sn^5Cu,

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 138.

jusqu'à $SnCu^2$, mais que dans les alliages plus pauvres la densité augmente rapidement et atteint son maximum dans $SnCu^3$. Elle diminue ensuite jusqu'à l'alliage $SnCu^5$, puis augmente de nouveau d'une manière assez uniforme, mais de telle sorte cependant que la densité de l'alliage le plus riche en cuivre, $SnCu^{15}$ (bronze de canon avec 89 pour 100 de cuivre), est inférieure à celle de $SnCu^3$. Celui-ci contient 65 pour 100 de cuivre et se distingue de tous les autres alliages par sa grande fragilité, sa structure cristalline et grenue, sa couleur bleuâtre et toutes ses autres propriétés.

Le point de solidification des combinaisons $SnCu^3$ et $SnCu^4$ est situé entre le point de fusion de l'antimoine et le point d'ébullition du cadmium.

Tous les alliages de cuivre et d'étain, à l'exception de $SnCu^3$ et de $SnCu^4$, se différencient, c'est-à-dire que les parties solidifiées ont une composition différente de celle de la portion encore liquide; toutefois, cette tendance à la différenciation est moindre dans ces alliages que dans ceux de cuivre et argent.

On sait que l'acier devient moins dense et plus dur par la trempe et qu'il augmente de densité par le recuit; pour le bronze, c'est l'inverse qui a lieu : par la trempe, sa densité est augmentée en même temps que sa dureté diminue, tandis que le recuit accroît son poids spécifique. Le martelage et le choc rendent le bronze plus compacte; l'acier ne subit aucun changement par la percussion. Il y a à tenir compte de ces propriétés du bronze dans la confection des instruments de musique dans le genre des *gongs* et des *tam-tam* chinois, qui renferment :

Étain	20	pour 100.
Cuivre	80	—

Le procédé chinois, pour réduire en plaques minces le métal fondu, consiste à battre rapidement la fonte à une haute température; la dilatation produite par l'action de la chaleur est compensée par la contraction du métal à chaque coup de marteau. On forme des instruments défectueux, si la fonte, est portée au rouge, trempée et battue à froid.

Abel (1) et Wills (2) ont signalé ce fait que le phosphore, ajouté au bronze en petites quantités, en augmente la dureté et la tenacité. Plus tard, Montefiore-Lévi et Künzel se sont fait délivrer un brevet pour un procédé de préparation de bronze phosphoré.

Ce bronze offre une couleur vive semblable à celle de l'or rouge; le grain de sa cassure est le même que celui de l'acier; plus dur que le bronze ordinaire, son élasticité est plus grande de 80 et sa tenacité de 70 pour 100; il est très-fluide à l'état fondu, remplit exactement les formes et donne des coulées homogènes, de telle sorte que, pour la fonte des canons, le procédé à tête perdue n'est plus nécessaire.

On a recommandé cet alliage pour des usages nombreux : coulée de canons, statues, objets de décoration et d'ornement, coussinets, formes de hauts-fourneaux, etc.

Bender (3) a trouvé dans un bronze de ce genre :

Cuivre	90.34
Étain	8.90
Phosphore	0.76

Le phosphore ne paraît pas agir par sa présence dans le bronze, mais plutôt par ce qu'il réduit les oxydes qui se forment dans le bronze pendant la fusion (sous-oxyde de cuivre, oxyde de cuivre); ce qui a pour conséquence d'augmenter la solidité de l'alliage. La quantité de phosphore qui reste définitivement dans le bronze varie de $^1/_4$ à $^1/_3$ pour 100.

Lorsqu'on chauffe ou enflamme du phosphure d'étain, soit au contact, soit à l'abri de l'air, une partie seulement du phosphore se volatilise ou brûle, et il reste un phosphure d'étain d'une composition parfaitement définie, renfermant 5.605 pour 100 de phosphore, c'est-à-dire 1 molécule de phosphore pour 9 molécules d'étain.

On obtient le même phosphure d'étain en chauffant de l'éponge d'étain avec du phosphore,

(1) Abel. *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 156.
(2) Wills. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIX, p. 375.
(3) Bender. *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 163.

dans le rapport d'un peu plus de 1 molécule de phosphore pour 9 molécules d'étain; l'excès du métalloïde se volatilise.

Il est facile de préparer ce phosphure de zinc en cristaux volumineux. Par son aspect, il ressemble à l'étain; il fond à une température beaucoup plus élevée que l'étain pur, à enviviron 370 degrés.

C'est à la présence de ce phosphure d'étain qu'est due en partie la grande résistance du bronze phosphoré; car deux métaux (cuivre et zinc, par exemple), qui tous deux cristallisent facilement en passant de l'état liquide à l'état solide, fournissent un alliage beaucoup plus homogène et, par suite, plus résistant que si les deux métaux alliés ne cristallisent pas avec une égale facilité (exemple : cuivre et plomb ou cuivre et étain).

Une autre cause de la grande solidité du bronze phosphoré, c'est que la dissolution des oxydes, en particulier de l'oxyde de zinc et du sous-oxyde de cuivre, que l'on constate toujours par l'analyse dans le bronze ordinaire, est impossible dans les bronzes phosphorés.

Suivant l'usage auquel ils sont destinés, on modifie la composition de ces bronzes; on y fait varier le phosphore de $^1/_4$ à 2 $^1/_2$ pour 100 et l'étain de 3 à 15 pour 100.

Les bronzes phosphorés avec une faible proportion d'étain, jusqu'à 4 pour 100, sont étirés en fils et employés dans la télégraphie et pour les câbles des mines; on en fait usage aussi, sous forme de feuilles, pour le revêtement des navires, les enveloppes des cartouches, les monnaies.

Le bronze phosphoré forgé, avec 5 pour 100 d'étain, en raison de son élasticité, de sa tenacité et de sa résistance absolue, supérieures à celles de l'acier de canon, est employé dans la fabrication des bouches à feu, des canons de fusils.

Les bronzes avec 7 à 10 pour 100 d'étain entrent dans la construction de diverses pièces de machines, telles que roues dentées, cylindres pour injecteurs de vapeurs et presses hydrauliques, plaques de foyer, etc.

Les bronzes plus riches en étain, de 15 et 18 pour 100, ne sont employés que pour la construction des cloches.

Pour les statues, on compose les bronzes phosphorés de telle sorte que le rapport du phosphore à l'étain dépasse 1.10, la quantité de l'étain étant réglée d'après la nuance que l'on veut obtenir. Les bronzes ainsi préparés produisent la belle patine verte plus vite et plus sûrement que tous les autres bronzes.

On trouvera plus de détails sur les bronzes phosphorés dans un ouvrage sur les bronzes par Künz, récemment paru. Dresde, 1875, Meinhold (en allemand).

Une série d'essais a été exécutée par Caron pour ajouter du wolfram (tungstène) au bronze à canon, dans le but d'en augmenter la dureté sans en altérer la tenacité. Ces expériences ont fait constater que le wolfram ne peut donner un mélange homogène ni avec l'étain ni avec le métal à canon.

Welley a préparé un alliage de cuivre et de titane d'un beau jaune d'or, tenace et malléable, qu'il désigne sous le nom de *bronze de titane*.

Sans recourir au mélange de substances étrangères, on a cherché à rehausser les principales propriétés du bronze à canon, en coulant les pièces autour d'un noyau dans lequel circule de l'eau. On coule aussi autour d'un noyau de fer, que l'on fait ensuite disparaître par le forage.

Kohl (1) a décrit en détail une des plus grandes fonderies de machines et d'œuvres d'art, celle de Thiébaut, à Paris.

Dans cette description il est question aussi des bronzes d'aluminium.

Hunt a préconisé le chlorure de platine pour *bronzer* et colorer les objets en cuivre et en bronze.

Wagner (2), Kieser (3) et Conradty (4) ont fait des communications importantes sur la fabrication des *couleurs de bronze*.

---

(1) Kohl. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 199.
(2) Wagner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, . 463.
(3) Kieser. *Bagerisches Gewerbeblatt*, 1868, p. 99.
(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 165.

Cuivre, zinc, étain. — Ces compositions constituent le bronze des statues modernes.

Cuivre et plomb. — Des monnaies romaines de Galerius Maximianus et de Théodose contenaient, d'après Commaille, respectivement 1.03 et 1.70 pour 100 de plomb.

Cuivre et nickel. — Dans ces alliages, la proportion du nickel varie depuis 4.6 jusqu'à 25 pour 100. Ils renferment aussi d'autres métaux en plus ou moins grande quantité.

Cuivre et manganèse. — Dès 1849, Gersdorf et Schrœtter ont obtenu cet alliage en réduisant par le charbon un mélange de battitures de cuivre et de manganèse. Prieger le prépare aujourd'hui en chauffant au rouge blanc, dans des creusets de graphite, des minerais de manganèse, du cuivre très-divisé et du poussier de charbon. Le produit obtenu est très-fusible, dur et résistant; combiné à des alliages de zinc, de zinc et étain, de zinc et nickel, il fournit des compositions utiles dans l'industrie.

La réduction du manganèse est très-imparfaite; les 10 pour 100 restent à l'état de scories, et les tiges et les fourneaux sont fortement détériorés par l'opération. Allen s'efforce de remédier partiellement à cet inconvénient en faisant fondre, dans un fourneau à réverbère à chauffage régénérateur de Siemen, un mélange d'oxyde de cuivre, de charbon et d'oxyde de manganèse préparé avec le chlorure de manganèse des fabriques de chlore; l'oxyde de manganèse peut être remplacé par le carbonate. L'alliage, renfermant de 5 à 30 pour 100 de manganèse, est malléable, ductile, possède une tenacité plus grande que celle du cuivre et donne des alliages industriels avec le zinc, l'étain, le plomb et d'autres métaux. L'alliage de :

Cuivre	80
Manganèse	18

et celui de :

Cuivre	64
Manganèse	16
Zinc	20

ne sont presque pas attaqués, ni par l'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau, ni par l'acide chlorhydrique.

PRÉPARATIONS DE CUIVRE

Poudre de cuivre. — L'on précipite le cuivre métallique en plongeant une lame de zinc dans une solution saturée de sulfate de cuivre additionnée de son volume d'acide chlorhydrique; le précipité est lavé d'abord dans l'alcool faible, puis dans l'alcool absolu.

On obtient encore la poudre de cuivre en chauffant l'oxyde de cuivre dans un petit matras de verre, au moyen d'un triple bec de Bunsen alimenté par le gaz d'éclairage. Wagner préfère comme moyen de réduction les vapeurs de pétrole. Dans ce cas, si l'on emploie l'oxyde sous la forme lamelleuse, comme cela a lieu dans les analyses organiques, le cuivre est obtenu également sous forme de lamelles; on le refroidit dans une atmosphère de vapeur de pétrole.

Il existe plusieurs autres procédés de préparation : grillage d'un mélange de chlorure de cuivre, de carbonate de soude et de sel ammoniac; précipitation d'une solution d'acétate de cuivre par l'acide sulfureux; décomposition du sous-oxyde de cuivre par l'acide sulfurique; l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre; précipitation d'une solution de sulfate de cuivre par des tiges de fer forgé enveloppées de papier buvard ou d'une étoffe de coton; chauffage d'une solution cupro-ammoniacale avec du sucre de raisin et de la potasse.

La poudre de cuivre, cémentée par la vapeur de zinc ou de cadmium, sert à préparer les couleurs de bronze, l'amalgame de cuivre et autres compositions semblables.

Oxydes de cuivre; sous-oxyde. — Bœttger obtient un beau produit anhydre au moyen d'un mélange de :

Sulfate de cuivre	1 partie.
Sel de Seignette	1 — $^1/_2$.
Sucre de canne blanc	2 parties.

On dissout ces matières dans une nacelle de porcelaine, dans 12 parties d'eau distillée. On chauffe, on agite; on ajoute 1 $^1/_2$ partie de soude caustique. On fait bouillir pendant une heure environ, jusqu'à ce que la liqueur bleu foncé devienne incolore. On décante le liquide qui surnage le précipité formé de sous-oxyde. On égoutte ce précipité à plusieurs reprises sur un filtre; on le lave à l'alcool et on le sèche.

L'oxyde de cuivre et le carbonate d'ammonium, mélangés intimement en parties égales et chauffés dans un tube de verre, au bec de Bunsen simple, jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale, donnent, d'après Schiff, un sous-oxyde de cuivre facile à pulvériser; si le carbonate d'ammonium est en plus grande quantité, on obtient du cuivre métallique.

Le sous-oxyde de cuivre décompose les solutions de chlorure de magnésium, de zinc, de manganèse, etc., il se forme de l'oxyde hydraté et des sels doubles solubles.

En réagissant sur le chlorure de fer, le sous-oxyde de cuivre donne de l'oxyde de fer, du chlorure de cuivre et du cuivre métallique; l'oxyde de cuivre forme du bichlorure et du protochlorure de cuivre et de l'oxyde de fer. (Principe du procédé Douglas pour préparer le cuivre.)

Le *sous-oxyde de cuivre ammoniacal* est, d'après Wagner, un réducteur puissant qui, entre autres usages, peut servir à la confection de miroirs d'argent, à précipiter l'argent dans différentes applications industrielles et scientifiques et à transformer la nitrobenzine en aniline.

La solubilité de la cellulose dans l'*oxyde de cuivre ammoniacal* est surtout manifeste avec le papier Joseph. Cette observation a été faite par Skey.

Oxyde de cuivre. — On obtient un bon produit pour les analyses organiques en chauffant des quantités équivalentes de sulfate de cuivre et de carbonate de soude et en lessivant la masse (Stanford).

Erlanger fait dissoudre du cuivre dans l'acide nitrique, évapore, grille le résidu dans un courant d'air humide et laisse refroidir dans l'air sec.

Reischauer dissout le cuivre galvanique dans l'acide nitrique; à la moitié de la solution il ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité formé; puis, après avoir réuni la seconde moitié de la solution à la première, il chauffe le tout jusqu'à l'ébullition. L'oxyde bien lavé est soumis au grillage.

Chlorure de cuivre. — Le protochlorure se dissout à froid dans une solution d'hyposulfite de soude. Le liquide jaune, limpide, n'est pas altéré par les acides à la température ordinaire; sous l'influence de la chaleur, il se sépare du monosulfure de cuivre. Cette solution peut être utilisée dans les conférences pour montrer les diverses réactions du sous-oxyde de cuivre.

Le protochlorure de cuivre se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique et dans les chlorures alcalins et alcalino-terreux, tels que les chlorures de zinc, de fer, de manganèse, le bichlorure de cuivre, etc.

Le protochlorure de cuivre est inaltérable à l'air (Grüne). On peut l'obtenir cristallisé. A cet effet on dissout :

Sulfate de cuivre...........	2 parties.
Sel marin..................	1 —

dans la quantité d'eau exactement nécessaire et on dirige dans la solution un courant d'acide sulfureux.

Le bichlorure de cuivre a été conseillé par Clémens (1) comme désinfectant pendant la peste bovine; il est employé alors à l'état d'un mélange de :

Bichlorure..............	8 grammes.
Chloroforme............	16 —
Esprit-de-vin...........	11 —

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 541.

Franz (1) a construit une table pour les densités des solutions de bichlorure de cuivre.

Cuivre phosphoreux. — D'après Abel (2), $^1/_2$ pour 100 de phosphore rend le cuivre plus fluide pendant la fusion et plus tenace à l'état solide, si on le coule dans des formes de fonte.

Dans l'usine de Stephenson Tube et Comp., à Birmingham (3), on produit en grand des combinaisons de cuivre avec $^1/_8$ et jusqu'à $^1/_2$ pour 100 de phosphore. Ces métaux sont malléables à chaud et à froid ; ils sont ductiles et se prêtent au laminage. On les emploie principalement pour les gros cylindres des imprimeries sur coton.

Sels de cuivre; sulfates. — Les procédés de leurs préparations sont les suivants :

a. On grille des minerais sulfurés, des mattes ou du sulfure de cuivre précipité de solutions cupriques par l'acide sulfhydrique. On lessive les corps grillés, on évapore et on fait cristalliser ; au commencement il se sépare du sulfate de cuivre pur ; les cristaux formés ensuite et ceux des eaux-mères sont constitués par du sulfate impur.

b. On traite par l'acide sulfurique étendu des substances chargées d'oxyde de cuivre (cuivre en grenaille ou de précipitation grillé dans le fourneau à réverbère, cendre de cuivre, pyrites cuivreuses, calcinées entièrement, etc.).

L'oxyde de cuivre est soluble dans l'acide sulfurique étendu à la température ordinaire ; les oxydes de nickel et de cobalt s'y dissolvent très-lentement à la température ordinaire, rapidement à celle de l'ébullition ; l'oxyde de fer grillé y est insoluble même à chaud. Les arséniates et les antimoniates sont peu solubles dans l'acide étendu et froid ; ils s'y dissolvent rapidement à chaud.

Dans le Lancashire, on prépare, d'après ce procédé, le sulfate de cuivre avec les résidus de la calcination des pyrites des fabriques d'acide sulfurique. Ces résidus sont traités dans des vases de plomb par l'acide sulfurique étendu et la vapeur d'eau. Les cristaux qui se séparent les premiers des lessives concentrées sont du sulfate de cuivre pur ; les autres contiennent du fer. En raison de cette impureté des cristaux, on traite la solution par le fer pour en précipiter le cuivre ; on fait bouillir la liqueur pour la transformer en sulfate de fer ; on fait, par le grillage, passer le cuivre séparé à l'état d'oxyde, que l'on dissout dans l'acide sulfurique étendu ou dans des eaux-mères contenant de l'acide sulfurique libre. Dans cette opération il peut se séparer du sous-oxyde de cuivre et du cuivre métallique.

A Freiberg (4), des mattes à l'état grillé sont fondues avec du quartz et du spath pesant pour les débarrasser du fer ; puis on les dissout dans l'acide sulfurique étendu et chaud. L'or et l'argent qu'elles renferment restent sous forme de dépôt insoluble et la partie liquide est transformée par l'ébullition en sulfate de cuivre.

Pour éloigner le fer retenu par le sulfate de cuivre, Würtz (5) le traite en dissolution par le peroxyde de plomb ou le minium, qui transforme le protoxyde de fer en sesquioxyde que l'on précipite par le carbonate de baryum ou de calcium.

Baco (6) ajoute, dans le même but, du carbonate de cuivre à la solution de sulfate ; mais, pour que le protoxyde de fer soit précipité, il est nécessaire, d'après Sauerwein (7), d'additionner préalablement la solution d'un peu d'acide nitrique ou de chlorure de chaux. Aucune de ces réactions n'est usitée dans le Lancashire.

c. On dissout du cuivre dans l'acide sulfurique. On emploie rarement l'acide concentré et chaud, parce qu'il se dégage de l'acide sulfureux, ce qui fait perdre du réactif, et que l'opération exige des vases inattaquables qui sont coûteux. On procède de préférence en traitant de

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 353.
(2) *Erdmenger's Journal*, t. XCVII, p. 343.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIX, p. 374.
(4) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1865, p. 751 ; 1872, p. 316.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLII, p. 319.
(6) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXII, p. 316.
(7) *Dingler's Polytechnisches Jaurnal*, t. CLXIII, p. 463.

la grenaille de cuivre par de l'acide étendu dans des vases de bois; mais dans ce cas, pour que le cuivre se dissolve, il faut qu il soit en contact avec l'air.

Ce procédé a été employé d'abord dans le Mansfeld pour le cuivre renfermant du nickel; il a été appliqué ensuite par Borschers, à Gozlar, pour extraire l'or et l'argent des cuivres d'usine.

A Ockerhütte, dans le Bas-Harz, fut organisée, en 1858, la première fabrique de sulfate de cuivre pour le cuivre des minerais de Rammelsberg, qui renferment de l'or et de l'argent. De là le procédé fut, en raison de sa simplicité, adopté dans le monde entier, non-seulement pour les cuivres d'usine renfermant des métaux nobles, mais aussi pour toutes sortes de résidus cuivreux.

De grandes fabriques de sulfate de cuivre, sur le modèle de celle de Ockerhütte, ont été construites dans le Harz supérieur (usine d'Attenau) (1). — Kuhlemann (2) a développé une comparaison du procédé suivi dans le Harz avec celui de Freiberg.

d. D'autres procédés fournissent le sulfate de cuivre comme produit secondaire : tels sont la séparation de l'or et de l'argent par l'acide sulfurique, l'extraction de l'or par le procédé de Ziervogel, etc.

Gerlach (3) a réuni dans un tableau les densités des solutions de sulfate de cuivre contenant depuis 1 jusqu'à 25 pour 100 de sulfate.

Nitrate de cuivre. — Dans les fabriques anglaises on prépare, d'après Lunge (4), le nitrate de cuivre en oxydant, dans le fourneau à réverbère, des rognures de tôle ou de fil de cuivre, en dissolvant l'oxyde dans l'acide nitrique et en concentrant dans des chaudières de cuivre. — On doit à Franz (5) une table des densités du nitrate de cuivre.

Carbonate. — 1 partie de carbonate de cuivre neutre se dissout, d'après Wagner (6), dans 4,690 parties d'eau contenant de l'acide carbonique comprimé, et, d'après Lassaigne, dans 3,333 parties d'eau saturée d'acide carbonique.

Chromate. — Le chromate de cuivre neutre en dissolution ammoniacale est employé dans la teinture.

D'après Stinde (7), la manière de le préparer est la suivante : On dissout 1 partie de bichromate de potasse dans 20 parties d'eau; on ajoute 2 parties de sulfate de cuivre en poudre et, lorsqu'il s'est dissout, on mêle à la liqueur une solution de carbonate de soude concentrée et chaude. On laisse se déposer le précipité brun qui s'est formé et, après avoir enlevé le liquide surnageant avec un siphon, on le lave d'abord à l'eau bouillante, puis à l'eau froide. On le transforme en une bouillie peu épaisse par une légère évaporation que l'on mélange avec de l'ammoniaque de 0.91 de densité. Il en résulte une liqueur d'un beau vert foncé ; on la filtre rapidement à travers une flanelle, on la réduit aux 26 pour 100 et on la conserve dans des flacons bien bouchés.

Acétate (vert-de-gris). — Sa préparation dans le midi de la France, au moyen de marc de raisins, a été décrite par Saint-Pierre (8). D'après Pecholier, le vert-de-gris à haute dose est très-vénéneux, mais à dose faible, même répétée, il est absolument inoffensif. Chez les personnes qui travaillent dans les fabriques de vert-de-gris on n'observe ni coliques de cuivre ni chlorose; mais la poussière de ce sel, comme toutes les poussières, occasionne l'inflammation des conjonctives et des muqueuses des organes respiratoires.

---

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 273.
(2) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1872, p. 77.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI. p. 129.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 39.
(5) *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 353.
(6) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVII, p. 50.
(7) *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 271.
(8) *Moniteur scientifique*, 1865, p. 831; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 362; 1866, p. 276.

Couleurs de cuivre arsénicales. — Pour distinguer ces couleurs dangereuses de celles qui ne renferment pas d'arsenic, il suffit, d'après Puscher (1), de les arroser de quelques gouttes d'ammoniaque. Si, après l'évaporation de l'excès d'alcali, la solution perd sa couleur bleue et forme un dépôt d'un vert jaune sale (arséniate de cuivre), c'est que la couleur renferme de l'arsenic; si, au contraire, elle donne un résidu bleu clair, elle n'est pas arsenicale. Si la couleur ne renferme pas de cuivre, la solution n'est pas bleue, à moins qu'il n'y existe de l'oxyde de nickel.

D'après Abraham (2), on pourrait, dans le vert de Schweinfurt, remplacer l'acide acétique par ses homologues (acides formique, butyrique et valérianique) sans modifier essentiellement la couleur, dont le ton seulement devient plus jaune. Fittig (3) n'a pu constater la possibilité de cette substitution.

Couleur de cuivre verte sans arsenic. — Elle prend naissance, d'après Casselmann (4) et Reindel (5), lorsqu'on mélange une solution bouillante de sulfate de cuivre avec une solution bouillante d'acétate de potasse ou de soude. La couleur vert clair, desséchée et broyée, possède un feu qui le cède à peine à celui du vert de Schweinfurt; cette couleur est complétement insoluble dans l'eau préparée au moyen de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque. La couleur est, dit-on, encore beaucoup plus belle.

La culture des quinquinas.

Par M. J. Jobst, fabricant à Stuttgardt.

Les écorces de quinquina des Indes-Orientales, à l'Exposition universelle de Vienne, excitèrent, à bon droit, un vif intérêt; car elles assurent à l'humanité souffrante un agent thérapeutique indispensable qui n'est plus exposé désormais à lui faire défaut, comme on l'avait redouté pendant les dix dernières années qui viennent de s'écouler; d'autre part, si l'on est enfin parvenu à transplanter les quinquinas de leur pays originaire, l'Amérique du Sud, vers les Indes-Orientales, c'est là une belle victoire de l'esprit d'entreprise et de la persévérance humaine sur toutes les difficultés qui leur barraient la route.

Rappelons, en peu de mots, l'histoire des écorces de quinquina. Ce fut en 1638 que la comtesse de Chinchon, femme du vice-roi d'Espagne, à Lima, fut guérie d'une fièvre violente par l'usage d'une écorce qui lui avait été envoyée par le *corregidor* espagnol de Loxa, don Juan Lopez de Canizares. Ce dernier, ayant été lui-même atteint de la fièvre, quelques années auparavant, avait éprouvé personnellement les heureux effets de cette écorce.

C'est au souvenir de cette cure que la famille des quinquinas doit le nom qui lui a été donné par Linné.

Peu de temps après cette guérison, l'écorce qui l'avait rendue possible était connue en Espagne, puis à Rome et à la cour de Louis XIV; cependant nombre d'années se passèrent encore, au milieu de vives controverses, avant que l'usage de l'écorce de quinquina devînt général, ce qui eut lieu à peu près vers le commencement du XVIII^e siècle; la grande importance qu'elle possède aujourd'hui ne date cependant que du moment où Pelletier et Caventou, en 1820, en eurent découvert l'élément le plus actif : la quinine.

Les quinquinas, dont nous devons la première description à l'expédition française dirigée par La Condamine, en 1740, se rencontrent du dix-neuvième degré de latitude S. au vingtième degré de latitude N.; ils croissent le long de la chaîne de montagnes des Cordillères des Andes, à une température fraîche et modérée, sur les penchants des montagnes, comme sur les hauts plateaux, entre 2,500 et 900 pieds au-dessus de la mer.

---

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCII, p. 355.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 187.
(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 238.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVIII, p. 412.
(6) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 397.

Les principales espèces sont :

Le *Cinchona*	*calisaya*,	qui fournit l'écorce connue sous le nom de			*quinquina royal.*
—	*condaminea*,	—	dite de	....	*Loxa*,
—	*lancifolia*,	—	—	....	*Carthagène*,
—	*nitida*,	—	—	....	*Huanocco*,
—	*micrantha*,	—	—	....	
—	*peruviana*,	—	—	....	
—	*pitayensis*,	—	—	....	*Pitayo*, enfin
—	*succirubra*,	—	—	....	*écorce rouge de quinquina.*

La consommation considérable que l'on a faite des écorces de quinquina, surtout depuis que les fabriques de quinine, élevées peu de temps après la découverte de l'alcaloïde, englou-tissent des quantités toujours plus grandes de matières premières, l'exploitation dévasta-trice qui a sévi dans l'Amérique du Sud, surtout depuis l'insuccès de la tentative de protec-tion, par le monopole bolivien, en outre les perturbations politiques fréquentes dans ces pays, firent redouter la disparition de cette plante médicinale que rien ne peut remplacer (selon les calculs de Humboldt, on anéantissait 25,000 arbres par an). Aussi pensa-t-on bientôt à la transplanter dans d'autres pays voisins qui pourraient lui offrir des sites convenables. Depuis 1829 notamment, des Néerlandais, hommes d'initiative, avaient intéressé leur gouvernement à la solution de la question des quinquinas; mais ce ne fut qu'en 1850, lorsque les Français eurent fait en Algérie une tentative malheureuse, que Hasskarl fut envoyé dans l'Amérique du Sud pour en rapporter des plants et des graines à Java. C'est ainsi que prirent naissance, en 1854, les cultures de Java, qui eurent cependant à surmonter des maladies d'enfance, lon-gues de plusieurs années, et d'incroyables difficultés avant d'en arriver au point observé à l'Exposition de Vienne.

Le gouvernement néerlandais avait exposé à Vienne, avec beaucoup de goût, huit espèces de *Cinchona* et leurs écorces, ainsi que leurs feuilles, leurs fleurs et leurs fruits, et des troncs considérables : ces spécimens appartenaient au *Cinchona caloptera*, au *C. micrantha*, au *C. pahudiana*, au *C. calisaya*, au *C. lancifolia*, au *C. officinalis*, au *C. succirubra*, au *C. hasscar-liana.*

Voici quel était, au 1er juillet 1873, l'état des plantations du gouvernement à Java :

	1,297,801	plants de	*Cinchona*	*calisaya* et *hasscarliana*,
	188,646	—	—	*succirubra* et *caloptera*,
	282,769	—	—	*officinalis*,
	30,006	—	—	*lancifolia*,
	1,030	—	—	*micrantha*,
Total...	1,800,252			

auxquels il faut ajouter plusieurs centaines de milliers d'exemplaires de *Cinchona pahu-diana.*

Ce fut au commencement de l'année 1870 que la première grande livraison d'écorce de quinquina de Java arriva dans la mère-patrie. Elle se composait de neuf ballots, renfermant des écorces de quinquina royal de trois variétés différentes, ainsi que des écorces connues sous le nom de *quinquina brun.*

L'analyse a donné :

Pour le *C. calisaya*	nº I	3.2	pour 100	d'alcaloïdes,	dont à peine un peu de quinine,
— —	nºs II et III	3.5	—	—	dont 1.7 pour 100 de quinine.
— —	nº IV	1.9	—	—	avec 0.5 pour 100 de quinine.
L'écorce brune.		1.2	—	—	avec des traces de quinine.

Les écorces, en leur jeunesse, étaient encore fauves et peu remarquables ; en raison de leur faible teneur en alcaloïdes, elles ne pouvaient être employées qu'à titre de substances théra-peutiques.

La seconde importation notable eut lieu au commencement de 1872; elle comprenait vingt-quatre colis, du poids de 5,800 grammes, et se composait de *C. calisaya*, *C. hasscarliana*, *C. officinalis*, *C. pahudiana* et *C. succirubra.*

L'aspect des écorces s'était considérablement amélioré; la couleur, la force, la fissilité, rappelaient les meilleures écorces de l'Amérique du Sud.

Le *C. calisaya*	contenait	3.4	pour 100	d'alcaloïdes,	dont 1.1	pour 100	de quinine,
— *hasscarliana*	—	2.5	—	—	dont 0.5	—	—
— *officinalis*	—	3.7	—	—	dont 1.9		
— *pahudiana*	—	2.1	—	—	dont 0.1	—	— , mais 1.1 pour 100 de cinchonidine.

La plus grande quantité a été fournie par la récolte de 1872, qui est arrivée en Hollande au commencement de 1873. Elle chiffrait deux cent huit caisses; poids, 15,000 kilogrammes.

On reçut cette fois quatre variétés de *C. calisaya*, savoir :

C. calisaya	*A.*	contenant	3.5	pour 100	d'alcaloïdes,	dont 0.6	pour 100	de quinine seulement,
—	*B.*	—	3.9	—	—	dont 0.7	—	— —
—	*D.*	—	5.7	—	—	dont 2.3	—	—
—	*E.*	—	7.2	—	—	dont la quinine seule formait les 5.6 pour 100.		
—	*officinalis*,	—	3.6	—	—	avec 2.2	pour 100	de quinine.
—	*hasscarliana*,	—	2.5	—	—	avec 1.0	—	—
—	*pahudiana*,	—	1.2	—	—	avec 0.6	—	—
—	*succirubra*,	—	5.7	—	—	avec 1.1	—	— et 3.1 pour 100 de cinchonidine.
—	*caloptera*,	—	2.7	—	—	avec 0.7	pour 100	de quinine seulement.

De ces nombres il résulte que la quantité totale des alcaloïdes augmente heureusement en général avec le temps et que les espèces inférieures elles-mêmes en fournissent une dose plus considérable; sans parler de la bonne apparence des récoltes, du grand soin que l'on apporte à la décortication et à l'emballage, je dirai que les *C. Calisaya A* et *B*, les *C. hasscarliana* et les *C. pahudiana* fournissent des écorces médicinales très-précieuses, que même le *C. succirubra* et le *C. caloptera* peuvent servir au même but, tandis que les *C. calisaya D* et *E*, ainsi que le *C. officinalis*, donnent de grandes espérances pour la fabrication des alcaloïdes.

Les *C. calisaya E* sont des arbres provenant de graines achetées en Bolivie; c'est dans leurs écorces que l'on trouve la plus grande dose de quinine qui ait jamais été constatée dans une grande quantité d'écorces de quinquina, provenant soit de l'Amérique, soit des Indes-Orientales; mais, comme si cette teneur n'était pas suffisante, voici que les dernières analyses de Java, qui viennent d'être publiées pour le second trimestre de 1873, annoncent maintenant, pour cette variété, jusqu'à 9 pour 100 de quinine.

Après ces essais, dus aux Néerlandais, les Anglais ont entrepris de planter les quinquinas dans l'Inde britannique, soit sur les versants de l'Himalaya, soit sur l'île de Ceylan; à cet effet, le gouvernement anglais envoya Markham, en 1859, dans l'Amérique du Sud. Les Anglais ont pu, en maintes circonstances, mettre à profit les expériences positives et les expériences négatives de leurs prédécesseurs, et ils les ont déjà surpassés, du moins sous le rapport du nombre de plants; ils en possèdent déjà plus de 2 millions et demi. Malheureusement, les écorces des quinquinas des Indes-Orientales anglaises étaient exposées, à Vienne, d'une façon très-défavorable; aussi n'ont-elles attiré que dans une mesure restreinte l'attention qu'elles méritaient.

Les plantations de quinquina des Anglais, dans l'Inde, comprennent principalement le *Cinchona officinalis* et le *C. succirubra*. On a vendu, il y a quelques jours, à Londres, cent cinquante-un colis d'écorce de quinquina de l'Inde anglaise; ils étaient remplis principalement de beaux tubes crevassés, d'une belle force, pouvant servir avantageusement en pharmacie. Parmi les diverses espèces, il faut citer :

Le *Cinchona*	*succirubra*,	contenant 2.2 pour 100 de quinine,
—	—	ayant poussé sous une enveloppe de mousse, et contenant 1.8 pour 100 de quinine.
—	—	écorce ayant poussé après une première décortication et contenant 2.4 pour 100 de quinine.
—	*officinalis*,	contenant 2.8 pour 100 de quinine.
—	—	ayant poussé sous une enveloppe de mousse et contenant 3.4 pour 100 de quinine.

Il est dommage que, au fur et à mesure des progrès de la croissance, le *C. succirubra* s'appauvrisse en quinine, pendant qu'il s'enrichit en cinchonidine; il est regrettable également que l'emploi d'une couverture de mousse et celui d'engrais riches en azote, engrais dont on a essayé l'usage en Angleterre, augmentent, dans la même direction, la force productive de la plante. Ces deux manipulations si intéressantes paraissent au contraire exercer une influence heureuse sur le rendement en quinine du *C. officinalis*.

Le *C. officinalis* de l'Inde britannique peut servir aux pharmaciens tout autant que pour les fabricants de quinine, tandis qu'on emploie le *C. succirubra* soit comme écorce médicinale, soit pour préparer sur les lieux mêmes des alcaloïdes bruts que l'on vend à bon marché aux indigènes atteints de la fièvre.

On assure que la récolte des Indes-Orientales anglaises a été, cette année, de 700 *centner*, tandis que de Java on attend, pour cette année, une quantité égale; mais, pour 1876, on espère recevoir déjà 2,000 *centner*. Ces nombres, il est vrai, sont aujourd'hui encore infiniment petits, relativement à la consommation annuelle des écorces de l'Amérique du Sud, que l'on peut estimer, en chiffres ronds, à 80,000 *centner;* cependant la forte progression dont témoignent les envois et les analyses des écorces prouvent suffisamment que les plantations dans les Indes néerlandaises et l'Inde britannique prennent d'année en année une plus grande importance, et non-seulement sous le rapport de la quantité, mais aussi sous le rapport de la qualité, tandis que la teneur des écorces de l'Amérique du Sud diminue de plus en plus; on voit même maintenant dans le commerce des écorces de *C. calisaya* d'un bel aspect, mais qui ne contiennent pas du tout de quinine; depuis longtemps aussi les importations d'écorces méridionales utilisables de l'Amérique du Sud ont presque complétement cessé.

Il reste encore à mentionner que les chiffres précédents ne renferment que les résultats fournis par les plantations du gouvernement. La culture du quinquina prospère également chez les planteurs indiens, travaillant pour eux-mêmes. D'autre part, les Anglais, dans ces dernières années, ont cultivé des quinquinas dans les Indes-Orientales (Jamaïque), ainsi qu'à Sainte-Hélène.

De ces deux possessions arrivent des rapports favorables; le climat de la Jamaïque notamment paraît mieux convenir que celui des Indes britanniques au *C. calisaya*.

Distinction accordée à l'Exposition de Vienne, pour la production des écorces de quinquina.

DIPLOME D'HONNEUR

NÉERLANDE

GOUVERNEMENT ROYAL — **CULTURE DES QUINQUINAS**

(La suite des rapports à la prochaine livraison.)

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES ALCALOIDES DU QUINQUINA

Par M. J.-E. de Vry.

Traduit du journal hollandais *Haaxman, Tydschrift voor wetenschappelyke Pharmacie*, Tweede serie, 4e Jaargang (1857).

Nous publions en même temps que cette Note déjà ancienne de M. de Vry les explications que viennent de fournir, sur ce sujet embrouillé, MM. Pasteur, Bouchardat et Hesse.

Nous avons cru devoir donner aussi la Note de M. Hesse qui persiste dans ses affirmations, car sans cette Note on ne comprendrait pas à quoi M. Pasteur fait allusion et d'ailleurs M. Hesse, dans son rapport sur les alcaloïdes, y renvoie. Dr Q.

Les belles recherches de M. Pasteur sur les alcaloïdes du quinquina (1) excitèrent beaucoup

(1) *Comptes-rendus*, 1853, t. XXXVII, p. 1.

mon intérêt et renforcèrent ma conviction que l'application de la polarisation moléculaire est, en plusieurs cas, un puissant auxiliaire pour parvenir à la connaissance de plusieurs substances organiques dont la définition reste incertaine sans cet auxiliaire. Par conséquent, je n'hésitais plus et mis à exécution le plan que j'avais déjà formé, il y a longtemps, pour me munir de l'appareil de polarisation de M. Biot, que j'installais dans une chambre noire afin de pouvoir observer d'une manière précise. C'est au moyen de cet appareil construit par M. Dubosq, avec lequel j'étais en mesure de découvrir même des traces d'impureté dans les alcaloïdes soumis à l'observation, que je me suis occupé pendant près de deux ans de recherches sur les alcaloïdes du quinquina et de leurs sels. Quoique ces recherches soient encore loin d'être terminées, elles m'ont néanmoins déjà fourni des résultats assez positifs pour les publier, afin de faire cesser la confusion qui existe à ce sujet.

Le point de départ de M. Pasteur dans ses recherches citées fut la soi-disant quinidine du commerce, dans laquelle il trouva deux espèces de cristaux dont les uns effloresçaient à l'air, tandis que les autres n'effloresçaient pas. Les cristaux efflorescents, traités par l'eau de chlore et l'ammoniaque, produisirent la même couleur verte que produit la quinine quand on la traite par ces deux réactifs, tandis que leur solution tournait le plan rotatoire à droite. La rotation moléculaire, pour 100 millimètres, fut trouvée par M. Pasteur 250 degrés, et mes propres observations confirmèrent ce nombre (1).

Les cristaux non efflorescents ne produisirent pas de couleur verte au moyen de l'eau de chlore et l'ammoniaque, tandis que leur solution tournait le plan de polarisation à gauche. En déterminant la rotation moléculaire, M. Pasteur la trouva de 144°.61 pour 100 millimètres. Moi-même je la trouvais un peu inférieure, c'est-à-dire 136°.69 (2).

L'alcaloïde dextrogyre fut trouvé par M. Pasteur être isomère avec la quinine, et c'est pourquoi il lui conserva le nom de *quinidine*.

Nonobstant l'exactitude des observations de M. Pasteur, acceptées par des autorités compétentes comme MM. Wœhler et Gerhardt, qui en inséraient les résultats dans leur *Précis de chimie organique*, le nom de *quinidine* continua à être employé à tort, ce dont j'avais l'occasion de me convaincre lors de l'Exposition universelle à Paris en 1855, lorsque, en ma qualité de membre du jury, j'étais à même d'examiner divers échantillons de la soi-disant quinidine exposés par les principaux fabricants d'Allemagne, d'Angleterre et de la France. Le résultat de mon examen de ces échantillons fut que tous consistaient en cinchonidine plus ou moins souillée de quinine et qu'il n'y en avait aucun qui était la vraie quinidine. Ce n'était qu'après plusieurs démarches infructueuses que je parvins enfin, par mes amis M. A. Delondre, au Havre-de-Grâce et M. J.-E. Howard, à Londres, à obtenir la vraie quinidine et à pouvoir étudier ses propriétés.

Non-seulement je trouvais l'exactitude des résultats de M. Pasteur, mais en même temps je trouvais que la vraie quinidine forme avec l'acide iodhydrique un sel neutre très-caractéristique qui se distingue entre autres par sa grande insolubilité dans l'eau froide, dont plus de 1200 parties sont nécessaires pour dissoudre une partie d'iodhydrate de quinidine neutre.

C'est par cette propriété que la vraie quinidine se distingue des trois autres alcaloïdes cristallisables du quinquina. L'application de cette propriété, ainsi que du pouvoir rotatoire dextrogyre, à l'examen de l'alcaloïde décrit par M. van Heijningen, sous le nom de β-*quinine* (3), dont j'avais le bonheur de posséder un échantillon authentique préparé par l'auteur lui-même, me prouva que cet alcaloïde n'était autre chose que la vraie quinidine. Cette identité me conduisit à rechercher si l'on pourrait séparer la quinidine de la matière résinoïde noirâtre, appelée dans le commerce *quinoïdine*, au moyen de l'acide iodhydrique. Cette expérience réussit à merveille, de sorte qu'en dissolvant la quinoïdine dans l'alcool faible et saturant cette dissolution au moyen de l'acide iodhydrique, je réussis à séparer plus de 20 pour 100 d'iodhydrate de quinidine vraie de la quinoïdine employée. Le peu de solubilité de ce sel, joint à la plus grande solubilité du sulfate de quinidine dans l'eau froide, donne un réactif

(1) Ce nombre a été rectifié depuis par M. Oudemans. (*Archives néerl.*).

(2) Ce nombre a été également rectifié depuis par M. Oudemans. (*Archiv. néerl.*).

(3) Scheik. *Onderz. gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool*, 5e decl., p. 235.

excellent pour constater la présence du sulfate de quinidine dans le sulfate de quinine. A cet effet, on agite le sulfate de quinine suspect avec l'eau froide, et, après l'avoir filtrée, on ajoute à la dissolution quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium en agitant la liqueur au moyen d'une baguette de verre, de sorte qu'on frotte les parois du verre avec le bout de la baguette. Si la liqueur contient la vraie quinidine, on remarquera bientôt des raies sur les parois du verre, et il se séparera en même temps un précipité cristallin sablonneux. L'emploi de l'éther, pour se convaincre de la pureté du sulfate de quinine, n'est pas applicable dans ce cas, parce que la quinidine est assez soluble dans l'éther. Comme actuellement (en 1857!) le prix du sulfate de quinidine n'est qu'un peu plus de la moitié de celui du sulfate de quinine, une sophistification de ce dernier sel avec le sulfate de quinidine n'est pas impossible, d'autant plus que son aspect est très-semblable à celui du sulfate de quinine.

Il n'y a pas le moindre doute que le nom de *quinidine* appartient réellement à l'alcaloïde décrit plus haut, parce qu'il a été déjà découvert en 1833 par MM. Henry et Delondre, et qu'ils lui ont donné le nom de *quinidine* (1). Mais son isomérie avec la quinine fut cause que l'année suivante ils dénièrent leur découverte, croyant que l'alcaloïde trouvé par eux n'était autre chose qu'un hydrate de la quinine (2). Cette dénégation, quoique loyale à leur point de vue d'alors, fut malheureusement la cause qui fit naître la confusion lorsque M. Winckler découvrit en 1848 un nouvel alcaloïde auquel il donna le nom de *quinidine* (3), qui fut plus tard analysé par M. Seers (4).

La conclusion de mes recherches est :

1° Qu'il existe avec certitude quatre alcaloïdes distincts du quinquina, savoir : la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, parmi lesquels la quinine et la cinchonidine ont un pouvoir rotatoire lævogyre, et la cinchonine et la quinidine un pouvoir rotatoire dextrogyre, tandis que la quinine et la quinidine possèdent tous les deux la propriété de produire une couleur verte au moyen de l'eau de chlore et l'ammoniaque, laquelle propriété manque aux deux autres alcaloïdes;

2° Que la quinidine est identique avec la β-quinine de M. van Heijningen et qu'elle se distingue des trois autres alcaloïdes du quinquina par le peu de solubilité de sa combinaison neutre avec l'acide iodhydrique;

3° Que la quinoïdine du commerce contient, comme cela avait déjà été démontré par M. van Heijningen, des quantités notables de quinidine, ce qui peut être facilement prouvé au moyen de l'acide iodhydrique;

4° Que l'alcaloïde désigné actuellement, tant en Allemagne qu'en Hollande sous le nom de *quinidine*, n'est autre chose que la cinchonidine contenant des traces plus ou moins grandes de quinine, et que c'est à cause de la présence de ce dernier alcaloïde qu'elle possède la propriété de produire une couleur verte avec l'eau chlorée et l'ammoniaque, laquelle propriété elle ne possède pas à l'état de pureté.

Sur la cinchonidine.

Par M. L. Pasteur.

Notre savant correspondant M. Weddell, dont le nom fait autorité dans nos connaissances sur les quinquinas, a présenté récemment à l'Académie (séance du 22 janvier) une Note intéressante concernant les propriétés fébrifuges de la cinchonidine. En cela, il est tout à fait d'accord avec le célèbre quinologiste anglais, M. Elliot Howard. Dans cette communication, M. Weddell dit incidemment que la cinchonidine a été découverte par moi. C'est trop m'at-

(1) *Journ. de pharm.*, 1833, t. XIX, p. 623.

(2) *Journ. de pharm.*, 1833, t. XX, p. 157.

(3) *Buchner's Repertorium für Pharm*, 1848, bd. 48, s. 384, et bd. 49, s. 1.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, bd. 82, s. 147.

tribuer, et je désire, par respect pour la vérité, qu'une rectification soit faite dans nos *Comptes-rendus*.

Il y a vingt-cinq ans environ, lorsque je m'occupais de l'étude de la dissymétrie moléculaire dans ses rapports avec la polarisation rotatoire et la cristallisation, j'ai publié, dans les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, deux Notes relatives aux alcaloïdes des quinquinas.

En 1833, MM. Henry et Delondre avaient découvert un alcaloïde des quinquinas qu'ils nommèrent *quinidine*. Un an après, ils revinrent sur leur travail et déclarèrent que le nouvel alcaloïde n'était autre chose que de la quinine sous une forme cristalline particulière.

En 1848, M. Winckler découvrit, lui aussi, un nouvel alcaloïde dans les quinquinas, qu'i appela également du nom de *quinidine*. Postérieurement parurent sur ces questions plusieurs travaux contradictoires et confus.

Voici ce que je démontrai en 1853 :

1° Il existe, en effet, un alcaloïde qu'on peut légitimement appeler *quinidine*, car cet alcaloïde offre, avec la quinine, certaines propriétés remarquables, par exemple, le caractère de la coloration verte par addition successive du chlore et de l'ammoniaque.

2° La quinidine est isomère de la quinine.

3° La quinine et la quinidine se transforment toutes deux, dans des conditions bien déterminées, en une nouvelle base isomère que j'ai appelée *quinicine*.

4° La quinidine d'Henry et Delondre diffère essentiellement de la quinine par son pouvoir rotatoire, qui est à droite et considérable, tandis que celui de la quinine est à gauche et beaucoup moindre.

5° La quinidine de Winckler diffère complétement de la véritable quinidine isomère de la quinine dont nous venons de parler.

6° La quinidine de Winckler est, au contraire, isomère de la cinchonine, et, pour rappeler tout à la fois cette propriété et la propriété dont je vais parler, j'ai appelé cet alcaloïde du nom de *cinchonidine*.

7° La cinchonine et la cinchonidine se transforment toutes deux également en une nouvelle base organique isomère que j'ai nommée *cinchonicine*.

En résumé, et par suite des résultats que je viens de rappeler, il fut établi qu'il existe les deux séries d'alcaloïdes suivantes :

- Quinine, quinidine, quinicine, toutes trois isomères.

Cinchonine, cinchonidine, cinchonicine, toutes trois isomères.

Je ne regrette pas que l'occasion m'ait été offerte par M. Weddell de revenir sur ces faits à cause de la circonstance suivante :

Un chimiste allemand, M. Hesse, a inséré, dans les *Annales de chimie et de pharmacie* (1) allemandes, des travaux intéressants, mais qui me paraissent apporter, sur un point capital, une confusion nouvelle dans nos connaissances relatives aux alcaloïdes des quinquinas. L'auteur dont je parle décrit, en effet, sous le nom de *conchinine*, un alcaloïde, qu'il croit nouveau, et qui semble n'être autre chose que la quinidine dont j'ai parlé ci-dessus.

C'est M. de Vry, de la Haye, un des hommes qui connaissent le mieux les quinquinas et leurs alcaloïdes, qui a bien voulu appeler mon attention sur le travail de M. Hesse. Je rappellerai à ce propos que ces difficiles études doivent à M. de Vry la connaissance d'un réactif précieux pour la distinction de la quinidine et des autres alcaloïdes du quinquina.

M. de Vry, en effet, a reconnu que la quinidine forme, avec l'acide iodhydrique, un sel neutre excessivement peu soluble, car il exige pour sa dissolution 1250 parties d'eau à la température de 15 degrés. L'iodhydrate de quinidine est assez peu soluble pour que le sulfate de quinidine, qui n'est lui-même que médiocrement soluble dans l'eau froide, précipite abon-

(1) Voir plus loin la Note de M. Hesse. Dr Q.

damment par l'iodure de potassium. Bien plus, une écorce qui contient de la quinidine forme, dans la teinture qu'on en fait avec de l'alcool fort, des cristaux d'iodhydrate de quinidine par l'addition de quelques gouttes d'acide iodhydrique.

Sulfate de cinchonidine.

(Pasteur).

Sulfate de quinidine des fabricants allemands.

Par M. Bouchardat.

Les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, du 22 janvier 1877, contiennent une Note intéressante de M. Weddel sur la cinchonidine. (Voir *Moniteur scientifique*, mars, p. 316.)

Je crois important de revenir sur plusieurs points de cette Note, d'abord pour engager les médecins à prescrire le *sulfate de cinchonidine* qui est aussi efficace que le sulfate de quinine et qui est d'une valeur vénale moindre, en second lieu pour rétablir la vérité sur plusieurs faits que la similitude des noms a contribué à obscurcir.

La cinchonidine a été découverte par Winckler en 1848 (1); son sulfate a été longtemps désigné sous le nom de *sulfate de quinidine*, par M. A. Delondre, qui, cependant, avait découvert avec O. Henri, en 1833, la vraie quinidine (2), par M. F. Boudet et moi, qui avons les premiers déterminé son pouvoir moléculaire rotatoire (3) et par les fabricants allemands d'alcaloïdes des quinquinas. C'est M. Pasteur (4) qui a démontré son *isomérie avec la cinchonine* et dissipé toutes les incertitudes.

Le pouvoir moléculaire rotatoire de la cinchonidine a été rigoureusement déterminé depuis par M. Oudemans sur des échantillons purs. Mon fils, G. Bouchardat, a répété ces observations sur de la cinchonidine qu'il avait purifiée avec le plus grand soin. Il a obtenu des nombres exactement les mêmes que ceux de M. Oudemans.

Notons que le sulfate de cinchonidine est souvent mélangé d'une petite proportion de sulfate de quinidine et que ce dernier sel est d'un prix presque aussi élevé que le sulfate de quinine.

Le sulfate de quinidine est beaucoup plus rare dans le commerce que le sulfate de cinchonidine; il a été extrait par Delondre et O. Henri des eaux jaunâtres qui surnagent la quinine et la cinchonine après la distillation des teintures alcooliques dans la préparation de la quinine, à l'aide du quinquina Calisaya (5). Cette dernière écorce n'est plus aujourd'hui la seule employée pour préparer le sulfate de quinine. Van Heijningen l'a extrait du produit complexe désigné sous le nom de *quinoïdine* en lui donnant le nom de *B. quinine* (6).

Winckler a extrait la cinchonidine d'une écorce qu'il dit ressembler beaucoup au quinquina huamalien, ainsi que du quinquina Marakaïbo.

Cette base existe encore en proportion considérable dans des écorces qu'on récolte au nord de Bogota, à Velez, au Socorro, dans la province de Pamplona et d'Ocania. Il est probable que cette espèce ou une espèce voisine est cultivée à Java ou dans les possessions anglaises de l'Inde.

---

(1) *Buchner's Repertorium für phar.*, t. XLVIII, p. 384; et t. XLIX, p. 1.

(2) *Journ. de pharm.*, t. XIX, p. 623.

(3) *Journ. de pharm.*, t. XXIII, p. 288.

(4) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXVI, p. 26; t. XXXVII, p. 110.

(5) M. le professeur Regnauld, dans l'excellent article qu'il a consacré aux alcaloïdes des quinquinas dans l'ouvrage de Soubeiran, dit que la quinidine a été extraite des quinquinas de la Nouvelle-Grenade. Ces quinquinas donnent surtout de la cinchonidine unie à la quinine au moins les variétés roses et rouges. A l'époque où M. A. Delondre a extrait la quinidine, il traitait encore des quinquinas Calisayas. M. Regnault dit que Winkler a démontré que la cinchovatine, que M. Manzini avait extraite du *Cinchona ovata*, était identique avec l'aricine. Avant Manzini, avant Winkler, j'avais montré que le *Cinchona ovata* ne contenait que de l'*aricine*. Le savant allemand n'a donc fait que confirmer ce que j'avais annoncé.

(6) *Annal. der Chem. pharm.*, t. LXXII, p. 301.

Selon M. de Vry, la meilleure source pour la préparation de la cinchonidine, c'est l'écorce de *Cinchona succirubra* cultivée aux Indes anglaises et néerlandaises. Ces écorces contiennent une grande quantité d'alcaloïdes de quinquina, laquelle varie entre 5 et 10 pour 100, soit de 50 à 100 grammes d'alcaloïdes par kilo, parmi lesquels la cinchonidine domine. M. de Vry nous communique que récemment il a analysé un quinquina rouge provenant des plantations situées dans la présidence de Madras et appartenant à une Société, qui ne contenait pas moins que 10.27 pour 100 d'alcaloïdes mixtes, et que cette écorce peut fournir 64.7 grammes de sulfate de cinchonidine par kilo.

Le quinquina à cinchonidine de la Nouvelle-Grenade est encore à spécifier selon M. E. Rampon, juge si compétent en pareille matière. Voici comme il s'exprime sur ce sujet (1) :

« L'écorce de ce quinquina à spécifier a la même texture que celle du *lancifolia,* mais sa surface externe, lorsqu'elle est dépouillée, offre une teinte rosée ou rouge plus ou moins vive, tout à fait caractéristique pour un œil exercé. C'est l'écorce que MM. Delondre et Bouchardat ont figurée et décrite dans leur quinologie, dans une de ces formes, sous le nom de *quinquina Carthagène rosé*, et sous une autre de ses formes sous le nom de *quinquina rouge de Mutis.* Elle imite, en effet, dans les grosses écorces, l'aspect du quinquina rouge, mais elle en diffère entièrement par sa texture et sa composition chimique.

« Ce quinquina contre lequel on a beaucoup écrit en Allemagne, ainsi que contre l'alcaloïde qu'il renferme, a joui plus tard d'une assez grande faveur, bien qu'on eût à étudier les prescriptions de l'École de pharmacie qui s'était laissé prendre un peu inconsidérément aux clameurs intéressées de l'Allemagne. La cinchonidine est aussi efficace que la quinine. On en a fait grand usage hors de France. »

J'avais employé dès 1856 (2) le sulfate de cinchonidine contre les fièvres d'accès. Grisolle

---

(1) Depuis que la Note de M. Rampon a été publiée dans mon *Annuaire de thérapeutique* de 1866, plusieurs documents importants sur les *quinquinas à cinchonidine* ont été publiés.

Je dois mentionner au premier rang un article de M Triana, imprimé dans son magnifique ouvrage intitulé : *Nouvelles études sur les quinquinas, d'après les matériaux présentés en 1867 à l'Exposition universelle de Paris, et accompagnées de fac-simile des dessins de la quinologie de Mutis.* Paris, 1870, in-fol.

Je me bornerai à citer un passage de M. Triana, p. 75 et 76. J'observerai que M. Triana, comme désignation, range ces quinquinas sous le nom de *quinquinas à quinidine.* Je substituerai la dénomination exacte de *cinchonidine* au lieu de quinidine dans le texte de M. Triana.

« *Cinchona rosolenta* Howard *in Lett.*, vulgo *quina de la tierra fria*, habite près de Velez à la Nouvelle-Grenade..... Le *C. rosolenta* a été établi, selon M. Howard, d'après des échantillons récoltés par Purdie, près de Velez. Nous avons examiné très-attentivement ces exemplaires dans l'herbier de Kew, et nous n'avons pas trouvé qu'ils diffèrent essentiellement du *quina amarilla terciopelo* de Mutis, ou du véritable *C. cordifolia* typique, représenté à la page 16 de sa quinologie inédite. D'après les renseignements qu'il nous a donnés, M. Howard a été conduit à considérer son *Cinchona rosolenta* comme une espèce distincte et comme étant la source du quinquina à cinchonidine dit à quinidine de la Nouvelle-Grenade, d'après deux indications qui répondent assez à ce quinquina à cinchonidine, mais qui ne se trouvent pas être strictement exactes. Ces indications consignées dans les étiquettes de Purdie consistent en *quina de la tierra fria* de Velez, province d'Ocana. Mais Velez est situé dans une région tempérée et dans la zone même de végétation du *C. cordifolia*, qui reçoit le nom de *quina de tierra fria*, par rapport au *quina de la tierra caliente*, attribué au contraire au *Cascarilla magnifolia* qui croît dans la zone inférieure, ou dans la région tout à fait chaude.

« Les exemplaires de Purdie ont dû être récoltés dans les environs du village de Velez, qui non-seulement n'appartient pas à la province d'Ocana, mais qui se trouve même en dehors du rameau oriental de la Cordillière des Andes. Nous avons sous les yeux une courte description et un croquis des feuilles du quinquina qui produit ces écorces à cinchonidine fait sur place par M. Rampon. Ils diffèrent de la plante de Velez par ses rameaux cylindracés tout à fait glabres, ainsi que les feuilles qui sont obovées atténuées à la base sur le pétiole. Ce cinchona à cinchonidine croît sur le rameau oriental de la Cordillière, dans des conditions analogues de végétation du *C. lancifolia.* Cette circonstance, la glabrescence de la plante, l'aspect des écorces, leur composition chimique, etc., sont des raisons qui motivent l'opinion que nous avons formée que le quinquina à cinchonidine est une variété de l'extrême région nord du *Cinchona lancifolia.* » (*Annuaire de Thérapeutique*, 1866, p. 158.)

(2) Voyez *Annuaire de Thérapeutique*, 1866, l'article sur le sulfate de quinine extrait du quinquina Carthagène.

l'avait également essayé comme moi sous le nom impropre de *sulfate de quinidine*. Tout ce que nous avions observé était en parfaite harmonie avec ce que M. Rampon publiait dans mon *Annuaire* de 1866, et conséquemment d'accord avec les résultats consignés dans la Note de M. Weddel.

Nous ne saurions trop engager les médecins des hôpitaux civils et militaires à employer le sulfate de cinchonidine, non-seulement contre la fièvre intermittente, mais encore contre les autres maladies dans lesquelles le sulfate de quinine est prescrit. A cela il y aura deux avantages : le premier, de confirmer par des observations recueillies avec soin l'exactitude des premiers résultats; le second, de procurer une notable économie aux budgets hospitaliers.

N'oublions pas que le sulfate de cinchonidine est vendu bien à tort sous le nom de *sulfate de quinidine*; il faut lui restituer le véritable nom de *sulfate de cinchonidine* que lui a donné M. Pasteur.

J'ai dit qu'il ressortait de mes observations et de celles de Grisolle que le sulfate de cinchonidine avait le même mode d'action que le sulfate de quinine (1). Je reconnais que nos observations n'ont été ni assez nombreuses ni assez variées pour qu'il ne soit pas nécessaire de les reprendre avec le plus grand soin. Elles ont été confirmées, dans l'Inde, sur une très-vaste échelle, mais les résultats annoncés pour la cinchonidine me paraissent trop beaux et me confirment dans la pensée que de nouvelles et nombreuses observations sont nécessaires pour fixer l'équation physiologique et thérapeutique du sulfate de cinchonidine comparé au sulfate de quinine. (*Union pharmaceutique.*)

Contribution à l'histoire de la conquinine.

Par M. O. Hesse.

Dans le présent Mémoire, on recherchera encore une fois si Henry et Delondre, comme de Vry (2) et Oudemans (3) l'assurent, sont véritablement les auteurs de la découverte de la conquinine et s'il est opportun de donner, avec quelques chimistes, le nom de *quinidine* à cet alcaloïde.

Henry et Delondre (4), on le sait, ont, en 1833, retiré de la liqueur-mère alcoolique résultant de la préparation de la quinine au moyen d'une écorce jaune (?) de quinquina une substance, cristallisant en prismes blancs, qu'ils ont appelée *quinidine*, mais que, un an plus tard (5), ils ont reconnue identique avec la quinine. Ils crurent pouvoir attribuer à la pureté extraordinaire de leur produit les différences offertes par quelques sels seulement. Ils ne furent que confirmés dans cette opinion lorsqu'il leur fut possible de préparer aussi les mêmes cristaux à l'aide de leur sulfate de quinine.

D'après Henry (6), le sulfate de quinine du commerce donnerait très-facilement ces cristaux.

Quoi qu'il en soit, on n'a jamais pu, comme nous l'apprend une communication ultérieure (1857) de Delondre (7), parvenir, plus tard, à reproduire ces cristaux, dans la fabrication de la quinine, d'près sa méthode.

Sur ces entrefaites (1853), Pasteur (8) extrayait d'une quinidine commerciale un alcaloïde cristallisant également en prismes blancs, qu'il regarda comme identique avec la quinidine

---

(1) Ce sulfate nous avait été donné par M. A. Delondre, et c'est avec le même échantillon que M. F. Boudet et moi avons déterminé le pouvoir moléculaire rotatoire de la cinchonidine, l'attribuant à la quinidine.

(2) *Pharm. Journ. Transact.*, 3e série, t. V, p. 502.

(3) *Liebig's Annalen*, t. CLXXXII, p. 41.

(4) *Journal de pharmacie*, t. XIX, p. 623.

(5) *Journal de pharmacie*, t. XX, p. 157.

(6) *Journal de pharmacie*, t. XX, p. 177.

(7) *De Kinacultur op Java*, 1859, p. 95.

(8) *Comptes-rendus*, t. XXXVI, p. 26; t. XXXVII, p. 110.

de Henry et Delondre. Comme Pasteur annonçait que son alcaloïde déviait fortement à droite le plan de la lumière polarisée, il était facile de prouver l'identité ou la non identité de ces deux substances, pourvu qu'il fût possible de soumettre à un semblable essai la quinidine préparée par Henry et Delondre.

Bouchardat et Boudet entreprirent cette preuve (1). Certainement ils n'ont pas pris, pour cet essai, un échantillon quelconque de quinidine; mais ils ont choisi un spécimen qui pût fournir des résultats concluants : il est permis de le penser, vu l'importance qu'il y avait à décider la question.

Le résultat de cet essai fut que la quinidine de Henry et Delondre, en solution aqueuse acide, ne déviait pas à droite, comme on s'y attendait, mais à gauche, le plan de la lumière polarisée. Bouchardat et Boudet conclurent que cet alcaloïde était différent de la quinidine de Pasteur.

Selon notre manière actuelle d'envisager ce sujet, cette preuve était encore incomplète, car il restait encore à essayer la conquinine dans les mêmes circonstances.

Depuis cette époque, j'ai essayé la conquinine (2) en solution aqueuse étendue et j'ai reconnu que, dans ces circonstances, elle déviait fortement à droite le plan de la lumière polarisée : ce qui prouvait définitivement que la quinidine décrite par Henry et Delondre différait de notre conquinine.

Du reste, Pasteur aurait déjà pu conclure de la manière différente dont se comportent à chaud la quinidine et l'alcaloïde en question, que ces deux susbstances différaient l'une de l'autre. Car les cristaux de conquinine deviennent déliquescents, à chaud, sans ramollissement préalable, et en conservant leur forme, tandis que les cristaux de quinidine desséchés à l'air commencent par se ramollir sous l'influence de la chaleur, puis forment une poudre blanche, partant se désagrégent.

Henry et Delondre paraissent n'avoir jamais observé de déliquescence sur leurs cristaux; il est très-facile au contraire de voir que les cristaux de conquinine possèdent la propriété de tomber en déliquescence. Du reste, la plupart des indications fournies d'abord par Delondre avec Henry, et plus tard avec Bouchardat, concourent à prouver ceci : cette quinidine n'était pas, il est vrai, de la conquinine; elle n'était que de la cinchonidine incomplétement purifiée. Admettons avec Oudemans que c'était un mélange de cinchonidine et de conquinine : les nombres apportés par Bouchardat et Boudet indiquent que ce mélange se composait à peu près de 15 pour 100 de conquinine.

Y avait-il de la conquinine dans cette quinidine? En vérité, je ne puis répondre à cette question. De la manière dont la solution aqueuse du sulfate neutre se comportait en présence d'un peu d'iodure de potassium, on pouvait bien conclure qu'il y avait un peu de conquinine; mais l'iodhydrate précipité avait des propriétés qui ne concordaient pas tout à fait avec celles de l'iodhydrate de conquinine.

Ce qui prouve que l'alcaloïde en question ne pouvait être de la conquinine, c'est que Henry et Delondre ont trouvé pour leur substance une capacité de saturation qui est supérieure à celle de la conquinine (3). D'après leurs expériences, cette capacité serait supérieure à celle de la cinchonidine : résultat qui ne surprendra pas si l'on considère qu'autrefois on estimait le poids moléculaire de la cinchonidine un peu au-dessous de sa valeur réelle.

Henry et Delondre disent bien, dans leur seconde communication, que leur sulfate anhydre de quinidine présente à peu près la même composition que le sulfate anhydre de quinine. Pouquoi se bornent-ils à dire « à peu près, » puisque ce sel, d'après une analyse de l'alcaloïde libre par Pelouze, devait avoir la même composition que le sulfate anhydre de quinine? Ou bien cette analyse n'était-elle pas exacte? La difficulté de combustion me le ferait penser.

---

(1) *Journal de pharmacie*, t. XXIII, p. 288.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CLXXVI, p. 223; t. CXLII, p. 139.

(3) Dans les Mémoires originaux on lit *quinine* et *cinchonine*. Je remplace ici ces noms par ceux des alcaloïdes dont il s'agit.

Pour ce qui concerne les autres indications relatives aux sels de quinidine, ce que l'on dit du chlorhydrate ne peut nous tirer d'incertitude; cela peut s'appliquer au chlorhydrate de cinchonidine. Par contre, ce qui est relatif à l'acétate nous prouve, avec la plus grande netteté, que nous n'avons pas affaire ici à un acétate de conquinine, mais bien à un acétate de cinchonidine contenant en tout cas de la quinine.

Le mode de préparation montre déjà que cette quinidine peut contenir aussi de la quinine.

Beaucoup de personnes, je le crois, seront surprises de ce qu'il soit possible, d'après Henry et Delondre, de préparer une substance telle que cette quinidine au moyen du sulfate de quinine. Mais cette énigme est facile à déchiffrer.

Il faut rappeler d'abord qu'à l'époque où Henry et Delondre prétendaient avoir découvert leur quinidine, la cinchonidine n'avait pas encore été distinguée de la quinine, et qu'on la prenait pour de la quinine, ce qui arriva encore à Delondre vingt années plus tard. Henry et Delondre prirent, pour préparer le sulfate de quinine, une écorce de quinquina très-riche en cinchonidine et ne permettant absolument pas, du moins à cette époque, la préparation d'un sulfate de quinine pur. S'ils ont obtenu des cristaux, cela tient précisément à cette circonstance que cette écorce contenait de grandes quantités de cinchonidine.

Plus tard, Delondre, en collaboration avec O. Henry (1), prépare la quinidine en se servant d'écorces qui ne contenaient pas de conquinine ou qui n'en contenaient que des traces, mais qui renfermaient de grandes quantités de cinchonidine. Voilà ce qui prouve sans ambages que, par cette quinidine, on peut entendre notre conquinine. Comme source de ce dernier alcaloïde, il eût fallu que Delondre désignât les véritables écorces de pitaya.

Mais Delondre ne connaissait pas la conquinine et, je le crois, il ne l'a pas vue avant que de Vry lui eût fait connaître les propriétés de l'iodhydrate de conquinine. C'est ce qui a permis à Delondre de préparer la conquinine au moyen des eaux-mères de quinine.

De là l'explication de ceci : plus tard, Delondre, dans sa fabrique de Graville (Hâvre), a préparé une prétendue quinidine qui, d'après un échantillon authentique, lequel se trouve entre nos mains, était réellement de la conquinine pure. Cependant ce progrès de Delondre, dans la connaissance chimique, n'autorise aucune conclusion relative à la substance qu'il avait précédemment étudiée en même temps que Henry.

Pour ne pas porter un jugement superficiel sur le sujet qui nous occupe, on ne doit pas regarder Henry et Delondre comme les auteurs de la découverte de la conquinine. Van Heyningen le premier nous fit connaître cet alcaloïde; à lui donc l'honneur de la découverte.

Quant au mot *quinidine* que Pasteur a employé en 1853 pour désigner l'alcaloïde en question, on ne peut l'adopter — je l'ai fait observer antérieurement — parce que, dans le commerce, on appelle *quinidine* tout autre chose que notre alcaloïde. Comme aujourd'hui, il en était ainsi à l'époque où Pasteur exécuta ses recherches sur la quinidine commerciale, et il y a lieu de penser que rien ne sera changé de longtemps à ces circonstances, sauf peut-être quelque augmentation dans la teneur de la quinidine commerciale en cinchonidine.

Selon mon appréciation, les $^{9}/_{10}$ environ du produit qui se trouve dans le commerce sous le nom de *quinidine*, et qui, soit dit en passant, se rencontre surtout sous forme de sulfate, se composent principalement de cinchonidine.

Eu égard à ces circonstances, il est urgent de donner à cet alcaloïde un nom qui distingue bien cette substance de la quinidine. On sait que depuis longtemps j'ai déjà tenu compte de cette nécessité en choisissant le nom de *conquinine* pour cet alcaloïde. Quelques personnes ont fait valoir certaines objections contre l'emploi de ce terme; mais les inconvénients sont de peu d'importance relativement aux avantages. Je crois donc, en me fondant sur mon expérience en la matière et sur ma connaissance des habitudes et des nécessités de la pratique, pouvoir recommander le nom de *conquinine* pour l'alcaloïde découvert par van Heyningen dans le quinquina.

(1) *Quinologie*, par Delondre et Bouchard, p. 37.

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. NOELTING.

Sur l'acide hydrodiabenzoïque.

Par M. PETER GRIESS.

Ce corps appartenant au groupe des composés hydraziniques découverts, par M. Émile Fischer, a été préparé en traitant la combinaison de l'acide métadiazobenzoïque avec le sulfite acide de potasse par l'étain et l'acide chlorhydrique. On obtient cette combinaison en ajoutant peu à peu à une dissolution refroidie de 2 parties de sulfite acide de potasse 1 partie de nitrate d'acide métadiazobenzoïque trituré avec de l'eau, chauffant la dissolution pendant quelques minutes et additionnant ensuite d'un excès d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, on obtient une abondante cristallisation du sel de potasse de l'acide sulfodiazobenzoïque, qui, recristallisé dans l'eau bouillante, forme des lamelles jaunâtres détonant par la chaleur.

On réduit ce sel par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, on évapore la dissolution jusqu'à un commencement de cristallisation, on ajoute de l'ammoniaque et on acidule enfin par l'acide acétique ; l'acide hydrodiazobenzoïque se sépare à l'état de cristaux brunâtres qu'on obtient blancs en les recristallisant dans l'eau bouillante avec addition de noir animal. Il cristallise, selon les circonstances, en lamelles jaunâtres, minces, elliptiques ou en lamelles confuses à trois ou six faces. Il fond à 186 degrés avec boursouflement et décomposition. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, encore moins dans l'eau froide ; sa solubilité dans l'alcool est la même, l'éther ne le dissout pas du tout. Il a une réaction fortement acide. Sa formule est $C^7H^8Az^2O^2$; nous pensons que, par analogie avec la phényl-hydrazine, sa constitution sera $C^6H^4\left\{\begin{matrix}COOH\\ AzH.AzH^2\end{matrix}\right.$; M. Griess, sans doute, n'admettra pas cette manière de voir basée sur la théorie des combinaisons diazoïques de M. Kékulé.

Le chlorhydrate $C^7H^8Az^2O^2, HCl$ est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide ; il se sépare en aiguilles ou longues et minces lamelles blanches quand on additionne d'acide chlorhydrique une solution aqueuse de l'acide.

L'hydrodiazobenzoate de baryte s'obtient en ajoutant du carbonate de baryte à une dissolution aqueuse bouillante d'acide hydrodiazobenzoïque et cristallise en petits mamelons très-solubles dans l'eau.

Dans toutes ses réactions l'acide hydrodiazobenzoïque, qu'on pourrait aussi appeler *acide benzhydrazinique*, est complétement analogue à la phényl-hydrazine, spécialement en ce qui concerne son pouvoir réducteur vis-à-vis de certains sels métalliques et de la liqueur de Fehling. Par l'action de l'acide nitreux il ne donne cependant pas, comme la phényle-hydrazine, un dérivé nitrosé intermédiaire, mais immédiatement de la diazobenzimide :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}COOH\\ AzH.AzH^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide benzhydrazinique.}} + AzHO^2 = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}COOH\\ Az - Az\\ \diagdown Az \diagup\!\!\diagup\end{matrix}\right\}}_{\text{Diazobenzimide.}} + H^2O.$$

En faisant réagir le nitrate de diazobenzol sur l'acide benzhydrazique, on obtient de la diazobenzimide à côté de diazobenzolimide, aniline et acide amidobenzoïque ; ces mêmes quatre corps se forment également par la réaction de la phényl-hydrazine sur le nitrate d'acide diazobenzoïque.

D'après l'auteur, il se forme probablement dans les deux cas, d'abord, une combinaison double $C^{13}H^{12}Az^4O^2$, qui se décompose ensuite dans les produits en question :

$$\left.\begin{array}{l}\underbrace{C^6H^4Az^2}_{\text{Diazobenzol.}} + \underbrace{C^7H^8Az^2O^2}_{\text{Acide hydrodiazobenzoïque.}} \\ \underbrace{C^7H^4Az^2O^2}_{\text{Acide diazobenzoïque.}} + \underbrace{C^6H^8Az^2}_{\text{Phényl-hydrazine.}}\end{array}\right\} = 2\,C^{13}H^{12}Az^4O^2.$$

$$2\,C^{13}H^{12}Az^4O^2 = \left\{\begin{array}{l}\underbrace{C^7H^5Az^3O^2}_{\text{Diazobenzimide.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} \\ \text{et} \\ \underbrace{C^6H^5Az^3}_{\text{Diazo-benzolimide.}} + \underbrace{C^7H^7AzO^2}_{\text{Acide amidobenzoïque.}}\end{array}\right.$$

On peut préparer aussi l'acide hydrodiazobenzoïque d'après le même procédé dont M. Fischer s'est servi pour sa phényl-hydrazine. On traite le diazosulfobenzoate de potasse par le zinc et par SO^3 qui le transforme par addition de 2 atomes d'hydrogène en hydrodiazosulfobenzoate $C^6H^4\left\{\begin{array}{l}COOH\\ Az^2H^2SO^3K\end{array}\right.$, lequel se dissout et cristallise après précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré, filtration et évaporation, en petits mamelons assez solubles dans l'eau chaude. En faisant bouillir ce nouveau sel avec l'acide chlorhydrique, l'acide hydrodiazosulfobenzoïque se scinde en additionnant les éléments de l'eau d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^7H^5Az^2H^2SO^4H}_{\text{Acide hydrodiazosulfobenzoïque.}} + H^2O = \underbrace{C^7H^8Az^2O^2}_{\text{Acide hydrodiazobenzoïque.}} + H^2SO^4.$$

Si l'on fait bouillir le même sel avec la potasse, la décomposition est toute différente, on n'obtient que l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^7H^5Az^2H^2SO^3H}_{\text{Acide hydrodiazosulfobenzoïque.}} = \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{Acide benzoïque.}} + Az^2 + \underbrace{H^2SO^3}_{\text{Acide sulfureux.}}.$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX,

Synthèse des éthers sulfuriques acides des phénols.

Par M. E. Baumann.

L'auteur avait découvert les sulfates acides de phényle et de crésyle dans l'urine des mammifères (1) ; il en a maintenant réalisé la synthèse d'une manière très-simple.

En faisant bouillir du pyrosulfate de potasse $S^2O^7K^2$ pulvérisé avec un excès de phénate de sodium en solution aqueuse concentrée, ajoutant au bout de quelque temps de l'alcool et filtrant à chaud, on obtient par le refroidissement une grande quantité de phénylsulfate de potasse en lamelles nacrées, qui, après lavage à l'alcool, sont presque pures. Ce sel est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, très-soluble dans l'eau.

Sa dissolution, chauffée avec l'acide chlorhydrique étendu, se scinde en phénol et acide sulfurique. Quand on chauffe rapidement une petite quantité de la matière jusqu'à fusion et qu'on la dissout ensuite dans l'eau, on obtient une liqueur qui, par addition de quelques gouttes de perchlorure de fer, prend une belle coloration rouge rubis.

La formation du phénylsulfate a lieu suivant l'équation :

$$\underbrace{C^6H^5OK}_{\text{Phénate de potasse.}} + \underbrace{K^2S^2O^7}_{\text{Pyrosulfate de potasse.}} = \underbrace{SO^2\left\{\begin{array}{l}OK\\ OC^6H^5\end{array}\right\}}_{\text{Phénylsulfate de potasse.}} + K^2SO^4.$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 54 et 1389.

De la même manière on obtient le composé crésylique correspondant; la résorcine fournit une combinaison très-soluble et qui n'a pas encore été obtenue à l'état cristallisé.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1715.)

Présence de l'émodine dans la racine de *Rhamnus frangula*.

Par MM. C. LIEBERMANN ET M. WALDSTEIN.

Les auteurs, dans l'intention de reprendre l'étude de l'acide frangulique de M. Faust, ont fait extraire une grande quantité de racine de *Rhamnus frangula* dans l'usine de M. Merck, a Darmstadt. La racine fut épuisée par la soude étendue, la solution additionnée d'acide chlorhydrique, le précipité redissous et précipité de nouveau, lavé, desséché et recristallisé a plusieurs reprises dans l'alcool absolu bouillant. La matière ainsi obtenue se présente sous forme d'une poudre rouge composée de petites aiguilles visibles à la loupe et contenant encore une petite quantité d'un glucoside.

Bouillie pendant quelque temps avec l'acide sulfurique étendu pour décomposer le glucoside, et recristallisée dans l'alcool ou l'acide acétique, on l'a obtenue pure sous forme d'aiguilles orangées soyeuses contenant encore de l'eau et de l'acide acétique et se ternissant vers 140 degrés. Dans ses propriétés, cette matière correspondait à l'acide frangulique de M. Faust; seulement, à l'analyse, elle donna non pas les chiffres de l'acide frangulique, $C^{14}H^8O^4$, mais ceux de l'émodine $C^{15}H^{10}O^5$.

Le dérivé acétylique préparé en chauffant la substance à 180 degrés avec l'anhydride acétique, cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 193 degrés et répondant à la formule $C^{15}H^7(C^2H^3O)^3O^5$, et diffère essentiellement de celui décrit par M. Faust.

Distillée avec la poussière de zinc, la matière des auteurs a fourni de la méthylanthracène. Enfin une comparaison minutieuse a démontré son identité avec l'émodine sous tous les rapports

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1775.)

Sur les combinaisons ortho-dinitrées.

Par M. AUGUSTE LAUBENHEIMER.

L'auteur, en traitant la benzine chlorobinitrée $C^6H^3\overset{1}{Cl}(Az\overset{3}{O^2})(Az\overset{4}{O^2})$ par la soude ou l'aniline, avait obtenu un chloronitrophénol $C^6H^3\overset{1}{Cl}(O\overset{3}{H})(Az\overset{4}{O^2})$, fusible à 32°.7 ou 38°.9, selon son état physique particulier, et une chloronitrodiphénylamine $C^6H^3\overset{1}{Cl}(Az\overset{3}{H}.C^6H^5)(Az\overset{4}{O^2})$, à côté de nitrite de soude ou de produits de décomposition du nitrite d'aniline.

En faisant réagir sur ce même corps en dissolution alcoolique le gaz ammoniaque, il a obtenu une chloronitraniline fusible à 123°.5 et se transformant par le nitrite d'éthyle en parachloronitrobenzol, $C^6H^4\overset{1}{Cl}Az\overset{4}{O^2}$, et nitrite d'ammoniaque :

$$C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\} + 2AzH^3 = C^6H^3\overset{(1)}{Cl}\left\{\begin{matrix}AzH^2{}_{(3)}\\AzO^2{}_{(4)}\end{matrix}\right\} + Az^3HAzO^2.$$

L'orthobinitrobenzine $C^6H^4(Az\overset{1}{O^2})(\overset{2}{Az}O^2)$ a fourni, d'une manière analogue, avec la soude, de l'orthonitrophénol à côté de nitrite de soude; et avec l'ammoniaque elle a également donné du nitrite d'ammoniaque et un autre produit qui est sans doute de l'orthonitraniline. C'est donc probablement une propriété caractéristique des combinaisons orthodinitrés de perdre facilement un de leurs groupes AzO^2 avec formation de nitrite.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1826.)

Sur la brésiline.

Par MM. C. LIEBERMANN et O. BURG.

M. Kopp attribue à la brésiline la formule $C^{22}H^{20}O^8$, qui se distingue de celle de l'hé-

matoxyline $C^{16}H^{14}O^{6}$ en ce qu'elle contient les éléments de la résorcine en plus; en effet, par distillation sèche de la brésiline, on obtient de la résorcine, et, en la nitrant, de la trinitro-résorcine ou acide styphnique. Cependant on ne retrouve ni dans l'un ni dans l'autre cas les produits de décomposition de l'hématoxyline, et c'est ce qui a conduit les auteurs à admettre entre ces matières une relation différente. Les anciennes analyses de la brésiline s'accordent également assez bien avec la formule $C^{16}H^{14}O^{5}$, qui ne se distingue de celle de l'hématoxyline $C^{16}H^{14}O^{6}$ que par un atome d'oxygène en moins. L'expérience a confirmé cette manière de voir.

La brésiline brute, en croûtes peu colorées, provenant de chez M. R. Geigy, de Bâle, fut recristallisée dans l'eau bouillante contenant 5 à 10 pour 100 d'alcool et un peu d'acide chlorhydrique et de poussière de zinc pour tenir en dissolution ou détruire les impuretés. Selon la concentration du liquide, on obtient des cristaux jaunes ambrés compactes de la composition $C^{16}H^{14}O^{5} + H^{2}O$ ou des aiguilles blanches, soyeuses, enchevêtrées, contenant $1\,^1/_2\ H^2O$; ces derniers perdent $^1/_2$ molécule d'eau à 100 degrés, et les uns et les autres deviennent anhydres à 130 degrés.

La *brésiline tétracétylée* $C^{16}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{6}$ s'obtient en chauffant la brésiline avec l'anhydride acétique à 130 degrés. On reprend le contenu des tubes plusieurs fois par l'eau bouillante, qui enlève l'excès de brésiline, et on cristallise dans l'alcool, qui abandonne de belles aiguilles blanches, fusibles à 149-151 degrés, et présentant la composition susdite.

La *brésiline plombique* $C^{16}H^{12}PbO^{5} + H^{2}O$ se précipite en petites aiguilles blanches quand on additionne d'acétate de plomb une dissolution aqueuse de brésiline. En desséchant, elle se colore en rose.

Brésiléine. — Une dissolution alcaline de brésiline se colore en cerise magnifique à l'air; le chromogène se transforme en colorant. La transformation n'est complète qu'au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures. Les acides précipitent alors de la dissolution une matière amorphe rouge violacée, qui acquiert, en se desséchant un éclat mordoré et possède, après dessiccation à 130 degrés, la composition $C^{16}H^{12}O^{5}$.

On peut l'obtenir cristallisée en additionnant une dissolution bouillante de brésiline de teinture alcoolique d'iode. Les meilleures proportions sont : sur 3 parties de brésiline dissoutes dans 300 parties d'eau, 2 parties d'iode dissous dans 20 parties d'alcool. Le liquide se remplit bientôt de lamelles brillantes qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'alcool étendu. La brésiléine se dissout dans les alcalis avec une belle coloration pourpre; les acides la reprécipitent (1).

Brésiline chlorée et bromée. — On obtient ces corps en additionnant une solution aqueuse de brésiline d'eau chlorée ou bromée sous forme de précipités jaunâtres qui se foncent rapidement, probablement par oxydation du chromogène à l'état colorant. Ils ne cristallisent point et n'ont pas été obtenus à l'état de pureté parfaite; leur composition paraît être $C^{16}H^{12}Cl^{2}O^{5}$ et $C^{16}H^{12}Br^{2}O^{5}$.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1883.)

Sur l'oxychlorure de phosphore.

Par M. Ira Remsen.

L'auteur, en faisant passer dans le trichlorure de phosphore un courant d'oxygène ozonisé, a réussi à le transformer presque intégralement en oxychlorure. Cette réaction est à l'appui de la formule $\overset{\mathrm{v}}{P}O.Cl^{3}$, de préférence à $\overset{\mathrm{vii}}{P}Cl^{2}(O\overset{\mathrm{i}}{Cl})$.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1872.)

---

(1) M. Benedict a récemment décrit une brésiléine contenant de l'azote (*Moniteur scientifique*, 1876, p. 1246). Ou bien ce produit diffère de celle-ci ou bien la petite quantité d'azote qu'il contient provient d'impuretés.

Sur l'action des chlorures acides sur les amines tertiaires.

Par M. W. Michler.

L'auteur a fait réagir l'oxychlorure de carbone dans différentes circonstances sur la diméthylaniline. Le premier produit de la réaction est le chlorure de l'acide diméthylparamidobenzoïque $C^6H^4Az(CH^3)^2COCl$; puis, par l'action d'une ou de deux molécules de ce corps sur une autre molécule de diméthylaniline, il a obtenu les acétones

$$\begin{array}{l} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^3Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array}$$

Le *chlorure diméthylparamidobenzoïque* s'obtient en additionnant l'oxychlorure de carbone liquide en excès de diméthylaniline et chauffant le mélange pendant une heure environ à 50 degrés. On chasse l'excès d'oxychlorure par un courant d'acide carbonique sec, on traite le résidu par l'eau et on obtient un corps cristallin imprégné d'une matière colorante bleue, qu'on enlève en le lavant à l'alcool froid et l'exprimant entre du papier joseph. Recristallisé dans l'alcool bouillant, il se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 235 degrés, solubles dans les alcalis et les acides; c'est l'acide diméthylparamidobenzoïque qui a pris naissance par l'action de l'eau sur le chlorure.

L'acide préparé en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'acide paramidobenzoïque était identique au précédent en tous points.

La *tétraméthylamidobenzophénone* :

$$\begin{array}{l} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array}$$

s'obtient, d'après l'auteur et M. Dupertuis, en faisant passer, à la température ordinaire, dans 2 molécules de diméthylaniline du gaz chloroxycarbonique jusqu'à ce que l'augmentation de poids corresponde à 1 molécule de ce dernier. On fait bouillir alors avec de l'eau pour chasser des traces de diméthylaniline; on dissout le corps, qui a des proprétés basiques, dans l'acide chlorhydrique et on le reprécipite par la soude. On répète cette opération plusieurs fois et on cristallise le produit dans l'alcool, qui l'abandonne sous forme de jolies lamelles jaunâtres, fusibles à 179 degrés. La dissolution chlorhydrique, additionnée de chlorure de platine alcoolique, laisse déposer le chloroplatinate

$$CO \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4Az(CH^3)^2HCl. \\ C^6H^4Az(CH^3)^2HCl \end{array} \right\} PtCl^4$$

en belles lamelles dorées.

Traitée par l'amalgame de sodium en dissolution alcoolique bouillante, elle se transforme en benzhydrol correspondant :

$$\begin{array}{l} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ C \left\{ \begin{array}{l} H \\ OH \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array}$$

qui fond à 96 degrés et possède la propriété singulière de se dissoudre dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable avec une belle coloration bleue, bien qu'il soit incolore lui-même.

L'*héxaméthyltriamidobenzoylbenzol :*

$$\begin{array}{l} COC^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^3(CH^3)^2 \\ | \\ CO.C^{6\,4}Az(CH^3)^2 \end{array}$$

prend naissance quand on fait passer, jusqu'à saturation, un courant de gaz chloroxycarbonique dans de la diméthylaniline bouillante. Enlevant l'excès de diméthylaniline par l'acide chlorhydrique et dissolvant le résidu dans l'alcool, on l'obtient en beaux cristaux fusibles à 122 degrés. Ce corps est neutre, insoluble dans les acides et les alcalis, facilement soluble dans l'alcool.

Le chlorure de benzoyle réagit sur la diméthylaniline d'une manière analogue à l'oxychlorure de carbone. En chauffant 1 molécule de chlorure et 2 molécules de diméthylaniline au réfrigérant à reflux, ou en tube scellé, vers 150-180 degrés, on obtient le *diméthylamidobenzoylbenzol* :

$$\begin{array}{l} CO.C^6H^5 \\ | \\ C^6H^3Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO.C^6H^5 \end{array}$$

fusible à 55 degrés, distillable au-dessus de 360 degrés, sans altération, et cristallisant facilement.

Enfin l'auteur et M. Gradmann ont étudié l'action de l'oxychlorure de carbone sur la diéthylaniline et ont trouvé qu'elle était en tous point analogue à celle de ce gaz sur la diméthylaniline.

L'*acide diéthylparamidobenzoïque* est fusible à 188 degrés et cristallise dans l'acool en lamelles jaunâtres; son chloroplatinate est en jolis cristaux rouges.

L'*hexéthyltriamidobenzoylbenzol* cristallise dans l'alcool en beaux cristaux, fusibles à 70 degrés, et possède des propriétés entièrement neutres.

La *tétréthyladiamidobenzophénone* cristallise en petites lamelles et fond à 95-96 degrés; son chloroplatinate est jaune.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 400; 716; 1899 et 1912.

Sur la trinitrobenzine.

Par M. Paul Hepp.

L'auteur a obtenu ce corps en chauffant pendant un jour à 80 degrés et deux jours à 130-140, en tube scellé, 2 grammes de métabinitrobenzine fusible à 87 degrés avec 20 grammes d'un mélange de 2 parties d'acide sulfurique fumant cristallisé et de 1 partie d'acide nitrique fumant. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool froid ; plus facilement dans l'éther et l'alcool bouillant ; il ne distille point avec les vapeurs d'eau. Sa composition répond à la formule $C^6H^3(AzO^2)^3$. Il cristallise en lamelles blanches ou aiguilles enchevêtrées, fond à 121-122 degrés et se sublime facilement.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 402.)

Sur l'action du trichlorure de benzényle sur le phénol.

Par MM. O. Doebner et W. Stackmann.

Le trichlorure de benzényle $C^6H^5CCl^3$ réagit d'une manière très-énergique sur le phénol en formant des masses résineuses; on modère l'action en ajoutant de l'oxyde de zinc et l'on obtient alors, à côté de benzoate de phényle $C^6H^5COOC^6H^5$ du point de fusion 69 degrés, du benzoyl-phénol $C^6H^5COC^6H^4OH$, d'après l'équation.

$$2C^6H^5CCl^3 + 2C^6H^5OH + 3ZnO = 2C^6H^5COC^6H^4OH + 3ZnCl^2 + H^2O$$

D'une part, le groupe benzoyle entre donc dans l'hydroxyle, d'autre part dans le noyau benzolique du phénol.

Il convient de mélanger 30 grammes de phénol et 20 grammes d'oxyde de zinc dans un ballon et d'ajouter au mélange goutte à goutte 20 grammes de trichlorure de benzényle ; on achève la réaction en chauffant quelque temps au bain-marie. On reprend la masse par l'éther pour séparer le chlorure et l'oxyde de zinc, on distille l'éther et on fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne le benzoate de phényle et de phénol inaltéré. Le résidu recris-

tallisé dans l'acide acétique glacial fournit le benzoylphénol en prismes effilés fusibles à 134 degrés. Ce corps est peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud, très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable. Il se dissout dans les alcalis sans coloration et se reprécipite par les acides.

Cette réaction est en tout point analogue à la synthèse de l'aldéhyde salicylique au moyen du chloroforme et du phénol ; le chlorure de benzényle peut, en effet, être regardé comme un chloroforme phénylé.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1918.)

Synthèse d'acides polybasiques par l'action de l'acide carbonique sur l'acide salicylique.

Par M. HERMANN OST.

L'auteur a essayé de transformer le salicylate neutre de soude en paroxybenzoate en le chauffant à des températures supérieures à 300 degrés dans un courant d'acide carbonique. Il n'y a jamais réussi ; le fait est en harmonie avec la remarque de M. Kupferberg, qu'au rebours l'acide paroxybenzoïque peut, à haute température et en présence de la soude, se transformer en acide salicylique; une transformation en sens contraire était donc *à priori* invraisemblable. Mais si ces expériences n'ont pas donné le résultat désiré, elles ont mis au jour un fait du plus grand intérêt, savoir : que l'acide salicylique est, à haute température, susceptible de fixer encore les éléments d'une ou de deux molécules d'acide carbonique, pour former un acide bicarbonique et un acide tricarbonique du phénol.

Au-dessous de 340 degrés, l'action de l'acide carbonique est très-lente; la plus grande partie de l'acide salicylique reste inaltérée; cependant l'acide bi et tricarbonique se forment déjà ensemble, et ce dernier même en quantité prédominante. A 360 degrés, la réaction est déjà beaucoup plus rapide; en travaillant avec 50 grammes de salicylate neutre de soude, on ne retrouve au bout de huit heures que très-peu d'acide salicylique. La température la plus favorable est entre 370 et 380 degrés; la réaction est achevée au bout de quelques heures; le produit principal est toujours l'acide tricarbonique. A 400 degrés, l'acide carbonique est absorbé plus rapidement encore, mais une partie de la matière se carbonise. A haute température, on obtient généralement plus d'acide dicarbonique qu'à température basse, ce qui vient probablement de ce qu'une partie de l'acide tricarbonique préalablement formé se décompose en perdant une molécule d'acide carbonique.

La séparation des trois acides, salicylique, phénolbi et tricarbonique, est très-facile. Le premier seul est soluble dans le chloroforme et des deux autres l'un forme un sel de baryum soluble, l'autre un sel insoluble dans l'eau.

Pour préparer des quantités considérables des deux acides, l'auteur s'est servi d'une cornue en fer munie d'un agitateur et chauffée au bain métallique, et il a maintenu la masse à une température telle que la masse commençait à se carboniser. De cette manière on perd, il est vrai, un peu de matière, mais on a l'avantage d'éliminer presque tout l'acide salicylique dont la présence est gênante. Pour transformer $^1/_2$ à $^3/_4$ de kilo, il faut chauffer de douze à vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter continuellement.

La réaction achevée, on dissout le contenu des cornues dans l'eau, on acidule fortement à l'acide chlorhydrique et on fait bouillir pendant quelques heures. Les impuretés se précipitent pour la plus grande partie, et, en filtrant, on obtient une liqueur colorée assez faiblement qu'on neutralise exactement avec l'ammoniaque et qu'on additionne de chlorure de baryum en excès.

L'acide tricarbonique se précipite à l'état de sel de baryum presque insoluble dans l'eau, tandis que l'acide dicarbonique et l'acide salicylique restent en dissolution. Si la solution était alcaline, du salicylate basique de baryte peut se précipiter en même temps ; si elle était acide, une partie de l'acide tricarbonique peut rester dissous à l'état de sel de baryum acide. La séparation de l'acide tricarbonique se fait le plus complétement si l'on chauffe à l'ébullition après l'addition de chlorure de baryum et qu'on laisse refroidir ensuite tranquillement.

On lave bien ensuite le tricarbonate de baryte et on le décompose par l'acide chlorhydrique à chaud; la décomposition se fait assez difficilement quand on opère sur des quantités; on est obligé de filtrer et de reprendre le résidu plusieurs fois jusqu'à ce que tout soit dissous. L'acide tricarbonique cristallise ensuite de la dissolution évaporée en croûtes généralement colorées d'un aspect caractéristique.

La solution filtrée du tricarbonate de baryte est ensuite additionnée d'acide chlorhydrique qui précipite l'acide dicarbonique et l'acide salicylique s'il y en avait. On sépare ces deux acides par le chloroforme dans lequel l'acide dicarbonique est absolument insoluble. Les eaux-mères donnent encore en évaporant d'abord de l'acide salicylique et de l'acide dicarbonique, puis, à la fin, une petite quantité d'acide tricarbonique.

Quand à côté de peu d'acide tricarbonique il y a beaucoup d'acide dicarbonique, on modifie un peu le mode opératoire. Ce dernier acide étant peu soluble même dans l'eau bouillante, on épuise par l'eau à plusieurs reprises le précipité obtenu en additionnant le contenu des cornues dissous dans l'eau par l'acide chlorhydrique, et on traite les dissolutions comme il est indiqué ci-dessus; quant au résidu qui contient la majeure partie de l'acide dicarbonique, on le fait bouillir en présence de carbonate de chaux et on traite la dissolution à part.

La réaction elle-même a une grande analogie avec la synthèse de l'acide salicylique de M. Kolbe, dont elle est pour ainsi dire la continuation. Cependant elle n'est point aussi simple qu'elle paraît à première vue; ce n'est pas une simple absorption d'acide carbonique par le salicylate basique de sodium. La formation de l'acide salicylique a lieu d'après l'équation :

$$\underbrace{2\,C^6H^5ONa}_{\text{Phénate de sodium.}} + CO^2 = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylate basique de sodium.}} + \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}}$$

De même il se produit ici un sel basique de l'acide dicarbonique, tandis que du phénol est mis en liberté.

$$\underbrace{3\,C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylate neutre de sodium.}} + CO^2 = C^6H^5OH + \underbrace{2\,C^6H^3\left\{\begin{matrix}ONa\\COONa\\COONa\end{matrix}\right.}_{\text{Ortho-phénoldicarbonate de sodium.}}$$

Pour l'acide tricarbonique la formule serait encore plus compliquée.

L'*acide orthophénoldicarbonique* $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ à l'état de pureté, ressemble beaucoup à l'acide salicylique; il se colore en rouge violet intense avec le perchlorure de fer et cristallise dans l'eau en belles et longues aiguilles; il se dissout dans 5000 parties d'eau à 10 degrés et dans 100 parties d'eau bouillante; il est soluble dans l'alcool et l'éther, absolument insoluble dans le chloroforme, même à chaud. Chauffé avec précaution, il se sublime sans altération; il fond au-dessus de 270 degrés en se décomposant; il n'est point volatil avec les vapeurs d'eau.

C'est un acide bibasique triatomique; il fournit donc trois séries de sels, neutres, acides et basiques; dans ces derniers l'hydrogène de l'hydroxyle phénolique est aussi remplacé par un métal. Les sels neutres s'obtiennent en neutralisant l'acide par les carbonates; ils sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux d'argent, de plomb et de cuivre, et n'ont point de réaction sur les papiers colorés.

Le *sel de sodium* $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\COONa\\COONa\end{matrix}\right.$ obtenu en traitant l'acide libre par le bicarbonate de soude pur est très-soluble et ne cristallise que lorsqu'on place sa dissolution concentrée dans de la glace. Il contient alors près de la moitié de son poids d'eau de cristallisation, qu'il perd à l'air, à l'exception de 2 molécules, qui ne se dégagent qu'à 160 degrés.

Le *sel d'argent neutre* $C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\COOAg\\COOAg\end{array}\right.$ est un précipité caillebotté amorphe qu'on obtient en additionnant le sel ammoniacal de nitrate d'argent. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent acide* $C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\COOAg\\COOH\end{array}\right.$ se forme quand on ajoute à chaud du nitrate d'argent en excès à une dissolution de l'acide libre. En refroidissant il cristallise en aiguilles déliées très-peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante, et ne contenant pas d'eau de cristallisation.

Le *sel de calcium basique*

$$\begin{array}{l}C^6H^3\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ca\\O\end{array}\right.\\\qquad\qquad\left.\begin{array}{l}\\\end{array}\right\}Ca \quad + \quad 5H^2O\\C^6H^3\left\{\begin{array}{l}O\\\left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ca\end{array}\right.\end{array}$$

s'obtient en additionnant d'eau de chaux la solution du sel de calcium neutre. Au bout de quelque temps de petits agrégats de cristaux mamelonnés se forment au fond du vase ; on les lave à l'eau froide et on les dessèche au-desssus de l'acide sulfurique. Ils contiennent 5 molécules d'eau de cristallisation qu'ils ne perdent entièrement qu'à 220 degrés. L'acide carbonique décompose ce sel suspendu dans l'eau en formant du carbonate de chaux.

L'*éther éthylique* $C^6H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{array}\right.$ se forme quand on fait passer dans la dissolution alcoolique de l'acide un courant d'acide chlorhydrique. On verse le produit de la réaction dans l'eau, on traite le précipité par une petite quantité de carbonate de soude pour éliminer de l'acide inaltéré et on distille l'éther avec la vapeur d'eau. Il est inodore, fusible à 52 degrés, insoluble dans l'eau froide; un peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool, même à froid, ainsi que dans le carbonate de soude ou la soude caustique ; l'éther l'enlève à ces dernières dissolutions. La soude alcoolique ne le précipite point de sa solution alcoolique.

L'*acide phénoltricarbonique*

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\COO\\COOH\\COOH\end{array}\right.$$

se sépare en évaporant fortement la dissolution obtenue par décomposition du phénoltricarbonate de baryum en croûtes cristallines brunâtres, qu'on purifie par cristallisation répétée dans l'alcool ou traitement par le zinc et l'acide chlorhydrique. Il se dissout à 10 degrés dans 200 parties d'eau ; à chaud il est très-soluble. D'une dissolution concentrée il se sépare en gros prismes contenant 1 molécule d'eau, d'une dissolution étendue en fines aiguilles soyeuses qui en contiennent 2. Les prismes ne perdent leur eau qu'à 120 degrés ; les aiguilles deviennent déjà anhydres vers 50 degrés.

L'acide tricarbonique se dissout facilement dans l'alcool, difficilement dans l'éther et point du tout dans le chloroforme. Chauffé, l'acide tricarbonique se décompose en acide dicarbonique, acide salicylique et phénol. Il n'est pas volatil avec les vapeurs d'eau ; il ne fond qu'au-dessus de 270 degrés en se décomposant.

C'est un acide tribasique tétratomique ; il forme quatre séries de sels.

Les sels neutres, à l'exception des alcalins, sont peu solubles ; le sel de soude ne cristallise point, les sels de potasse et d'ammoniaque plus facilement ; ce dernier en groupes de petites aiguilles.

Les sels alcalino-terreux sont presque entièrement insolubles.

Le *sel de baryum neutre* :

$$\left.\begin{array}{l}C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\ \left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ba\\ COO\end{array}\right.\\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l}COO\\ \left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ba\\ OH\end{array}\right.\end{array}\right. \quad \left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ba + 8H^2O$$

se précipite quand on additionne à froid une dissolution ammoniacale de l'acide d'un excès de chlorure de baryum. Il ne perd entièrement son eau de cristallisation qu'à 200 degrés.

Le *sel de calcium neutre* contient également 8 molécules d'eau ; le *sel d'argent* en contient 3 ; ce dernier est insoluble dans l'eau froide, soluble dans beaucoup d'eau bouillante et cristallise de cette solution en aiguilles groupées concentriquement.

Le *sel de calcium biacide* :

$$\begin{array}{l}C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\COOH\\COOH\\COO\end{array}\right.\\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l}COO\\COOH\\COOH\\OH\end{array}\right.\end{array} \quad \left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ca + 6H^2O$$

s'obtient en ajoutant à chaud, à une dissolution de l'acide en excès, du chlorure de calcium ; en refroidissant, il cristallise en magnifiques aiguilles peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante. Il contient 6 molécules d'eau qui se dégagent à 160 degrés.

Le *sel de baryum biacide* obtenu de la même manière, avec le chlorure de baryum, cristallise avec 6 molécules d'eau qu'il perd à 120 degrés.

Les autres métaux forment d'une manière analogue des sels acides.

L'*éther éthylique* :

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\COOC^2H^5\\COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{array}\right.$$

préparé comme celui de l'acide dicarbonique cristallise en prismes magnifiques fusibles à 84 degrés ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, surtout à chaud. La soude à chaud le décompose ; à froid, elle forme un sel de sodium dans lequel l'hydrogène de l'hydroxyle phénolique est substitué. On obtient cette combinaison bien plus facilement en ajoutant de la soude alcoolique à une dissolution alcoolique également de l'éther ; elle ne contient pas d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ne se dissout que très-peu dans l'alcool bouillant. Si on la fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau, elle finit par se dissoudre et de la dissolution cristallise, en fines aiguilles, le *sel de sodium de l'éther monoacide de l'acide tricarbonique* :

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}-OH\\COOC^2H^5\\COOC^2H^5\\COONa\end{array}\right.$$

Ce corps est assez soluble dans l'eau, même à froid ; sa dissolution est neutre ; il est peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant. Il contient une molécule d'eau qu'il perd à 120 degrés. Le chlorure de baryum et le nitrate d'argent précipitent de sa dissolution les sels correspondants ; l'acide chlorhydrique lui enlève le sodium et le convertit en

l'éther acide qui cristallise dans l'alcool étendu avec une molécule d'eau qu'il perd à 100 degrés. Anhydre, il fond à 148 degrés ; il est très-soluble dans l'alcool concentré même froid, assez soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de sodium neutre de l'acide dicarbonique*, chauffé entre 220 et 250 degrés, se scinde nettement en phénol, acide carbonique et sel basique, comme le salicylate de soude :

$$\underbrace{3\,C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\COONa\\COONa\end{array}\right.}_{\text{Phénoldicarbonate neutre de sodium.}} = \underbrace{2\,C^6H^3\left\{\begin{array}{l}-ONa\\-COONa\\-COONa\end{array}\right.}_{\text{Phénoldicarbonate basique de sodium.}} + \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}} + 2\,CO^2$$

Le tricarbonate neutre ne se décompose qu'au-dessus de 300 degrés, mais la réaction est moins nette.

Jusqu'à présent, l'auteur n'a pas réussi à introduire un nouveau carboxyle dans l'acide tricarbonique ; il poursuit ses recherches.

(*Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. XIV, p. 93.)

NOTE SUR LES EAUX D'ÉGOUT DE PARIS

Par M. Ch. Lauth.

Provenance. — Les eaux d'égout sur lesquelles j'ai opéré ont été puisées au siphon du pont de l'Alma et dans le collecteur de la Pépinière ; elles ont été mélangées de manière à représenter la moyenne du grand collecteur. Je les dois à l'obligeance de M. Belgrand.

Composition. — Les eaux d'égout varient sensiblement de composition selon les heures e les époques auxquelles elles sont recueillies. M. Durand-Claye a déjà constaté ce fait en 1869.

Voici la composition moyenne des eaux de février 1877 :

MATIÈRES CONTENUES DANS 1 MÈTRE CUBE D'EAU D'ÉGOUT (1)

Matières en suspension	1242 grammes.
Matières en dissolution	682 —
Azote ammoniacal	$6^{gr}.880$
Azote nitrique	$1^{gr}.900$
Azote organique dans les parties insolubles (par la chaux sodée)	14 grammes.
Azote organique dans les parties solubles par la chaux sodée)	$18^{gr}.64$
Azote total (par volume)	35 grammes.
Matières organiques, y compris l'azote	660 —

Altération. — Au moment où les eaux sont puisées dans l'égout, elles sont troubles, mais peu colorées ; elles sont *inodores*. Lorsqu'on les conserve sans les filtrer dans des flacons bouchés, elles commencent à s'altérer après quelques jours. Au bout de dix à vingt jours, elles sont en pleine putréfaction ; elles sont devenues noires et absolument infectes. Ces phénomènes sont probablement dus surtout aux matières en suspension, car j'ai pu conserver pendant deux mois un échantillon d'eau préalablement filtrée, sans qu'elle présentât aucune odeur. L'altération qui se manifeste dans des flacons bouchés est évidemment du même ordre que celle qui a lieu au fond de la Seine.

Épuration par l'air. — Les savants sont d'accord pour admettre que, dans l'emploi des eaux d'égout en agriculture, les substances putrescibles sont oxydées à la surface ou dans la

---

(1) Les analyses ont été faites, en général, sur 1 litre et calculées pour 1 mètre cube, mesure à laquelle on se reporte d'ordinaire ; il en résulte une perte au total, mais elle ne dépasse pas les limites des erreurs d'analyses.

profondeur du sol; j'ai pensé qu'il serait intéressant de voir si cette oxydation se produirait par le simple passage de l'air, sans l'intervention du sol, et d'étudier en même temps la nature de cette oxydation.

Lorsqu'on fait barbotter de l'air dans de l'eau d'égout, ses propriétés et sa composition sont rapidement modifiées : *l'eau saturée d'air n'est plus putrescible.* Pour s'en convaincre, il suffit de conserver, à côté d'un flacon bouché renfermant de l'eau d'égout ordinaire, un vase à précipité ouvert, renfermant la même eau préalablement aérée : au bout de dix à vingt jours, en hiver, la premiere est devenue noire et infecte, la seconde est encore limpide et inodore après deux mois.

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES OPÉRÉES PAR L'AÉRATION

	Azote insoluble.	Azote soluble.	Azote nitrique.	Azote ammoniacal.	Azote total par volume.
Avant l'aération	$14^{gr}.70$	$20^{gr}.65$	$1^{gr}.175$	$8^{gr}.4$	$38^{gr}.0$
Après l'aération	$8^{gr}.05$	$26^{gr}.95$	$1^{gr}.122$	$14^{gr}.0$	»

Dans une autre série d'observations, qui a duré trois jours (avec analyse et aération chaque jour), on a eu les résulats suivants : avant l'aération, $5^{gr}.282$; après, 13 grammes.

Ainsi, par l'aération, l'azote des parties insolubles diminue; l'azote des parties solubles augmente de la même quantité; il ne se forme pas de nitrates : la quantité d'ammoniaque augmente dans une forte proportion.

Épuration par la chaux. — Divers agents chimiques peuvent faciliter l'épuration des eaux d'égout : la chaux, recommandée il y a longtemps déjà, m'a donné les résultats suivants :

	Azote insoluble.	Azote soluble.	Azote nitrique.	Ammoniaque.
Eau sans traitement	$14^{gr}.70$	$20^{gr}.65$	$1^{gr}.17$	$8^{gr}.4$
Eau traitée par la chaux	$10^{gr}.15$	$25^{gr}.55$	$2^{gr}.60$	$18^{gr}.20$
Eau traitée par la chaux et l'air	$6^{gr}.65$	$28^{gr}.87$	$2^{gr}.12$	$21^{gr}.35$

Le maximum d'effet a été obtenu avec une eau qui, de $5^{gr}.282$ d'ammoniaque, a atteint $18^{gr}.550$. L'eau traitée par la chaux est inodore et incolore après deux mois d'observation.

Ces faits paraîtront peut-être dignes de fixer l'attention des agriculteurs et des savants que préoccupe la question de l'assimilation de l'azote; ils constateront sans doute que ce qui s'est passé dans des réactions de laboratoire se passe aussi à la surface du sol, et que des quantités considérables d'azote disparaissaient dans l'atmosphère à l'état d'ammoniaque.

EXAMEN MICROSCOPIQUE

A. *Eau conservée à l'abri de l'air.* — Les eaux tirées de l'égout montrent à leur surface, dès les premières heures, des bactéries mobiles et immobiles, quelques vibrions, quelques monades; au fond du vase se précipitent des débris de toutes sortes, sans trace d'êtres animés. Après deux jours, la surface présente une pellicule à bactéries, poussant à sa face inférieure des bourgeons; les monades abondent, les kolpodes commencent à se montrer. Au quatrième jour apparaissent les vorticelles et de gros infusoires ciliés (euglena, paramécies); en même temps se montrent des algues, les unes extrêmement fines, à longs articles, larges au plus de $^1/_{1000}$ de millimètre et pelotonnées sur elles-mêmes; les autres à articles gros et courts, et, entre ces deux formes extrêmes, d'autres intermédiaires qu'il faut peut-être rattacher toutes à une seule espèce polymorphe (1). Un travail récent, présenté à l'Académie, sur la sulfuration des eaux par les sulfuraires, a naturellement appelé mon attention sur ces algues. Vers le septième jour, l'eau, qui n'avait pas d'odeur, est devenue nauséabonde; elle commence à noircir; elle est recouverte d'une pellicule épaisse semblant renfermer des infu-

(1) Une seule fois j'ai trouvé une de ces algues en fructification aérienne et paraissant offrir les caractères des *Penicillium*.

soires enkystés; nombreux débris d'algues mortes et noircies. Après quatre à cinq semaines, l'odeur du liquide est infecte, fétide; toute trace de vie a à peu près disparu.

B. *Eau traitée par la chaux.* — Absence d'animaux et de végétaux.

C. *Eau traitée par l'air.* — Dans l'eau d'égout aérée, la vie est des plus actives; les algues, les infusoires s'y développent en grand nombre; ils disparaissent ensuite peu à peu, au bout de quelques semaines; mais à aucun moment on n'observe d'odeur nauséabonde et l'eau reste claire.

Pour ces observations microscopiques, M. Pouchet a bien voulu m'aider de ses avis.

Conclusions. — Les faits cités prouvent que la putréfaction sulfhydrique des eaux d'égout peut être évitée soit par l'addition de la chaux, soit, résultat beaucoup plus important, par la simple aération. La putréfaction ne se manifeste que lorsque l'eau d'égout est maintenue à l'abri de l'air. Comme ces dernières conditions se retrouvent probablement au fond de la Seine, il est permis de supposer que les faits que j'ai indiqués pourront être utilement appliqués à son assainissement.

Les très-nombreuses analyses auxquelles ce travail a donné lieu ont été faites dans mon laboratoire par M. Bidet, que je remercie pour son zèle et ses soins intelligents.

NOTE SUR L'ACTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LA FIÈVRE TYPHOIDE

Par M. le docteur **Albert Robin**,

Ancien interne des hôpitaux de Paris, chef des travaux à l'hôpital de la Charité, lauréat de l'Institut de France.

Les auteurs qui ont étudié l'action de l'acide salicylique sur l'organisme sain ont trouvé que ce médicament faisait augmenter la quantité de l'urine et diminuer sa densité. Il n'en est pas ainsi dans la fièvre typhoïde, et l'étude de quelques-unes des modifications que cet acide détermine alors dans la sécrétion urinaire peut conduire à certaines applications pratiques. Voici les faits : j'en restreins la valeur au cas spécial qui m'occupe, c'est-à-dire à la fièvre typhoïde ;

1° L'acide salicylique, administré aux doses de 5 et 8 grammes dans les vingt-quatre heures dans une potion alcoolique, diminue habituellement la quantité de l'urine. Cette diminution varie, en moyenne, de 200 à 500 centimètres cubes. Elle persiste pendant toute la durée du médicament et augmente quand on élève les doses. Si l'on cesse l'acide salicylique, la quantité revient peu à peu à l'état antérieur. Quelquefois cette diminution ne se produit pas le premier jour de l'administration. Parfois même on observe ce jour-là une augmentation qui peut atteindre 120 et 250 centimètres cubes dans les vingt-quatre heures; mais le lendemain la quantité s'abaisse toujours dans les proportions habituelles.

Voici un exemple de chacune de ces modalités :

PREMIER EXEMPLE

Avant l'acide		1300
Premier jour	5 grammes	1000
Deuxième jour	8 —	800
Troisième jour	6 —	1150
Quatrième jour	6 —	800
Cinquième jour	Suppression	1000
Sixième jour	—	1200

DEUXIÈME EXEMPLE

Avant l'acide		1000
Premier jour	6 grammes	1250
Deuxième jour	6 —	1000
Troisième jour	6 —	900
Quatrième jour	6 —	800
Cinquième jour	Suppression	1000

2° La densité augmente et dans des proportions plus grandes que celles dont s'abaisse la quantité. Ainsi, la densité peut monter jusqu'à 1044, alors qu'elle n'était auparavant que de

1029, et les densités antérieures de 1013, 1020, 1021, 1022, se sont élevées à 1025, 1034.5, 1035 et 1035.5.

Cette élévation ne cessa pas brusquement avec la suppression de l'acide.

Elle se produit comme dans les cas où le médicament détermine une légère augmentation de la quantité d'urine au premier jour de son ingestion.

Exemple :

	Quantité.	Densité.
Avant l'acide	1020	1021
8 grammes d'acide	1100	1029.5

3° La somme des principes solides éliminés dans les vingt-quatre heures augmente aussi quand la quantité ne s'abaisse pas trop : cette élévation peut atteindre près de 74 pour 100 comme dans le cas suivant :

Avant l'acide	49gr.14
8 grammes d'acide	84gr.82

Mais elle est ordinairement plus faible ; soit les chiffres ci-dessous :

PREMIER EXEMPLE

Avant l'acide		51.45
Premier jour	6 grammes	52.65
Deuxième jour	6 —	56.83
Troisième jour	6 —	73.71

DEUXIÈME EXEMPLE

Avant l'acide		59.90
Premier jour	8 grammes	69.09
Deuxième jour	8 —	66.92
Troisième jour	5 —	77.39
Quatrième jour	5 —	74.88

L'augmentation paraît porter surtout sur les matières extractives.

Exemple :

	Matériaux solides.	Urée.	Na Cl.	Acide phosphorique.
Avant l'acide	49gr.14	9 grammes	3gr.80	3gr.29
8 grammes d'acide	84gr.82	21 —	3gr.98	3gr.77

4° L'urine prend une coloration jaune foncé, brunâtre avec quelques reflets verdâtres : son odeur ne varie pas; sa réaction devient très acide.

5° Les urines de la fièvre typhoïde contiennent toujours une proportion plus ou moins notable d'indican à la période d'état. L'acide salicylique augmente cette quantité d'indican.

6° Les auteurs admettent qu'à l'état normal le médicament s'élimine dans les vingt-quatre ou trente-six heures suivantes. Le fait n'est pas exact pour ce qui concerne la fièvre typhoïde. J'ai vu deux cas de fièvre typhoïde ataxo-adynamique où l'on put trouver l'acide pendant six et sept jours après la suppression. Il ne disparut que le septième jour dans un cas et le huitième dans une seconde observation.

7° Parmi les inconvénients de l'acide salicylique, il en est un qui ne paraît pas avoir été signalé. Il exerce sur la muqueuse de l'arrière-gorge une action caustique qui peut devenir le point de départ de légères excoriations. Dans un cas de fièvre typhoïde, j'ai vu ces excoriations produire autour d'elles un œdème assez prononcé pour gêner l'inspiration et faire croire un instant à l'existence d'œdème de la glotte.

8° Une application théorique et une conséquence pratique découlent de ces conclusions :

I. Kuhne, Nencki, etc., pensent que l'indican a pour origine l'indol, lequel serait produit dans l'intestin par l'action synergique des sucs digestifs et surtout des ferments organisés contenus dans l'intestin sur les matières albuminoïdes. Or, l'acide salicylique, aux doses de 6 et 8 grammes, est un antiseptique, sinon absolu, du moins assez puissant. Il constitue donc un mauvais milieu pour l'activité des micrococcus de l'intestin. Comment se fait-il alors que l'indican augmente dans l'urine, s'il est vrai qu'il ait une origine exclusivement intestinale?

En outre, comment concilier cette origine exclusive avec le courant osmatique qui, dans la fièvre typhoïde, va du sang à l'intestin et non pas de la cavité de celui-ci à l'intérieur des vaisseaux sanguins? Voilà deux faits qui tendent à faire penser que l'indican pourrait bien avoir une autre origine.

II. Si l'on admet que l'existence ou la rétention d'une grande quantité de principes extractifs dans le système circulatoire soient une des causes de l'état typhoïde, tout médicament qui favorisera l'élimination d'une grande quantité de principes solides pourra donc rendre des services à une période donnée de cette maladie. Or, l'acide salicylique remplirait presque toujours ce but s'il n'avait pas l'inconvénient de diminuer la quantité des urines. Donc, au lieu d'administrer cet acide dans une potion alcoolique, comme on le fait ordinairement, il serait rationnel de le donner en solution ou en suspension dans une grande quantité de liquide à l'état de limonade salicylique par exemple, afin d'ajouter à l'action éliminatrice du médicament l'action dissolvante de l'eau.

REVUE DE PHYSIQUE

Par M. R. Radau.

Électricité et lumière.

On sait que M. Clerk Maxwell considère la lumière comme un simple phénomène de perturbation électro-magnétique. Les résultats de la théorie fondée sur ce principe s'accordent assez bien avec l'expérience lorsqu'il s'agit de corps diélectriques (ainsi que cela résulte des recherches de MM. Boltzmann, Schiller, etc.). Mais M. Clerk Maxwell a étendu sa théorie aux corps bons conducteurs de l'électricité, tels que les métaux. Il arrive alors à une équation différentielle qui offre une grande analogie avec celle que Fourier a donnée pour la propagation de la chaleur par conductibilité, et l'identité des deux constantes qui figurent dans ces deux équations serait le critérium de la vérité de la nouvelle théorie.

Cette vérification fait le sujet d'un travail que M. Frœhlich, de Pesth, vient de publier dans les *Annales de Poggendorff* (1). M. Frœhlich a calculé les valeurs *relatives* des deux constantes en question, dont l'une dépend de la conductibilité électrique et de la constante d'aimantation, l'autre de la conductibilité thermique et de la chaleur spécifique, pour les huit métaux suivants : argent, cuivre, or, étain, fer, plomb, platine, bismuth, pour lesquels les deux conductibilités ont été, comme on sait, déterminées par MM. Franz et Wiedemann. Voici le résultat de ce calcul :

	Constante de Maxwell.	Constante de Fourier.
Argent	100	100
Cuivre	77	188
Or	61	195
Étain	16	186
Fer	6250	1206
Plomb	0	680
Platine	10	1408
Bismuth	2	2840

On voit qu'il n'y a aucune proportionnalité entre les deux constantes; par conséquent l'application de la nouvelle théorie aux métaux ne saurait être permise. On sait d'ailleurs que la théorie ordinaire des ondulations rencontre également de grandes difficultés lorsqu'il s'agit de l'appliquer aux métaux.

(1) *Annales de Poggendorff*, 1877, n° 1. — On sait que J.-C. Poggendorff vient de mourir, âgé de quatre-vingts ans. La rédaction des *Annales* est maintenant confiée à M. Wiedemann, professeur de physique à Leipzig.

Méthode nouvelle pour déterminer les points de fusion des divers corps.

Le nombre des points de fusion connus avec une précision suffisante est relativement très-peu considérable, ce qui tient à diverses difficultés inhérentes aux méthodes dont on a fait usage jusqu'à présent. Il y a donc quelque intérêt à faire connaître une méthode nouvelle aussi simple que précise, qui a déjà été expérimentée avec un plein succès.

C'est M. J. Lœwe qui en a indiqué le principe dans une notice récemment insérée au *Journal polytechnique de Dingler* (1). Sous sa forme primitive, la méthode n'est applicable qu'aux substances qui ne conduisent pas l'électricité. En effet, M. Lœwe recouvre un fil de platine d'une mince couche de la substance dont il s'agit de trouver le point de fusion, il le plonge dans un bain de mercure qu'on échauffe lentement, et il attend que la fusion, en mettant à nu le fil de platine, ferme un circuit électrique où se trouve intercalée une sonnerie. L'observateur, averti par la sonnerie, lit sur un thermomètre plongé dans le même bain la température à laquelle a lieu la fusion. Les expériences que M. C.-H. Wolff, pharmacien à Blankenese, a exécutées à l'aide de ce procédé ont donné de bons résultats (2).

La méthode de M. Lœwe a été modifiée comme il suit par M. le professeur Himly, qui a réussi à la rendre applicable aux métaux et autres corps conducteurs de l'électricité (3). Au fil de platine M. Himly substitue un thermomètre dont le réservoir cylindrique a été d'abord argenté (4), puis recouvert d'une mince couche de cuivre ; un fil de cuivre enroulé autour de la tige est fixé à cet enduit métallique. Lorsqu'il s'agit de trouver le point de fusion d'une substance non conductrice, M. Himly plonge le réservoir de ce thermomètre un instant dans un bain de cette même substance, préalablement fondue, juste au moment où elle commence à se solidifier sur les bords, et il le retire recouvert d'une couche de 1 ou 2 millimètres de la matière en question. Le thermomètre ainsi préparé est introduit dans un petit vase de porcelaine rempli de mercure, que l'on chauffe au bain de glycérine ou de mercure; la glycérine ou une solution de chlorure de calcium dans la glycérine peut servir jusqu'à 200° centigrades. Le fil de cuivre enroulé autour du thermomètre et un autre fil qui plonge dans le vase de porcelaine communiquent avec la sonnerie électrique, qui avertit l'observateur quand la fusion a dénudé le thermomètre de manière que le mercure du vase arrive au contact du réservoir métallisé.

Pour déterminer le point de fusion des corps conducteurs, tels que les métaux, M. Himly procède comme il suit : Dans un siphon de verre dont les deux branches verticales se touchent presque, on introduit d'un côté le thermomètre métallisé, de l'autre un petit bâton du métal dont il s'agit de déterminer le point de fusion. On approche ce dernier du réservoir autant que cela est possible sans établir le contact effectif.

Dans la même branche du tube qui contient le bâton de métal est fixé un fil de cuivre qui, avec le fil du thermomètre, complète le circuit de la sonnerie électrique. Quand le métal fond, il arrive au contact du thermomètre, la sonnerie tinte, et on peut lire la température de la fusion.

Cette méthode, qui est, comme on le voit, d'un emploi très-facile, mériterait d'être appliquée à la détermination des points de fusion d'un grand nombre de substances ; on aurait ainsi quelque chance de découvrir les relations qui peuvent exister entre le point de fusion et la constitution chimique des corps. On n'a encore abordé ce genre de recherches que pour les points d'ébullition, tandis que la théorie du point de fusion est encore un terrain vierge.

Nouveau baromètre à siphon.

M. C. Bohn décrit dans les *Annales de Poggendorff* (5) un baromètre à siphon d'une nou-

(1) *Journal de Dingler*, t. CCI.

(2) *Archives de la pharmacie*, t. III.

(3) *Annales de Poggendorff*, 1877, n° 1.

(4) L'argenture se fait très-facilement à l'aide d'une solution ammoniacale de tartrate d'argent.

(5) *Annales de Poggendorff*, 1877, n° 1.

velle construction, qui a déjà figuré à la dernière Exposition du Musée de Kensington. Le baromètre de M. Bohn se compose d'un tube de verre recourbé dont chaque branche a environ 1 mètre de longueur. La première branche, un peu plus courte que l'autre, se termine en haut par un bout recourbé que ferme un robinet A; au-dessous du robinet, elle est renflée sur une longeur de 32 centimètres. La seconde branche, ouverte en haut, est renflée vers le bas, mais sur une longueur de 7 ou 9 centimètres seulement; au-dessous du renflement, elle est munie d'un tube de dégagement que ferme un robinet B. Les deux parties renflées portent des divisions gravées sur le verre, qui permettent d'observer les niveaux du mercure dans les deux branches quand le baromètre a été rempli. Le tube de jonction doit être très-étroit. L'appareil est fixé sur une planche de bois, et peut se transporter facilement lorsqu'il est vide.

Voici comment s'opère le remplissage du baromètre : le siphon ayant été bien lavé, puis séché par un courant d'air sec et chaud qu'on y fait passer, on le place dans une position verticale, et l'on verse du mercure chauffé à 100° dans la seconde branche, au moyen d'un petit entonnoir à tube capillaire. Le mercure descend lentement, chassant l'air devant lui, pénètre par le tube de jonction dans la première branche, et y monte jusqu'au robinet A, qui est resté ouvert, tandis que le robinet inférieur B est fermé. On ferme alors le robinet A, et l'on ouvre le robinet B, par lequel on laisse s'écouler une partie du liquide jusqu'à ce que le niveau inférieur atteigne le point où se détache le tube B. Dans l'autre branche, le niveau du mercure reste alors élevé au-dessus du niveau inférieur d'une quantité qui est presque égale à la hauteur barométrique, mais pas tout à fait, puisque la chambre barométrique n'est pas encore complétement vide. On attend quelques minutes, afin de laisser aux bulles d'air que renferme le liquide le temps de se rendre à la chambre barométrique, puis l'on verse de nouveau du mercure dans l'entonnoir afin de faire remonter le niveau supérieur jusqu'au robinet A, toujours fermé. L'air qui est resté au-dessus du mercure est alors comprimé peu à peu, et il forme finalement une petite bulle au-dessous du robinet A; alors on ouvre ce dernier, pour laisser s'échapper la bulle d'air; quelques gouttes de mercure qu'on fait encore sortir par le robinet A suffisent généralement pour chasser ce qui reste d'air. Neanmoins, on fera bien, pour plus de sûreté, de recommencer encore plusieurs fois la même opération. Puis on ferme définitivement le robinet A, on laisse sortir par le robinet B assez de mercure pour que le niveau inférieur s'arrête à une division convenable, et le baromètre est prêt à fonctionner. On reconnaît d'ailleurs que la chambre barométrique est complètement vide en constatant que la différence des deux niveaux ne varie pas pendant que le liquide s'écoule par le tube de dégagement.

M. Bohn s'est assuré, par de nombreuses comparaisons avec un baromètre étalon, qu'un baromètre ainsi construit ne laissait rien à désirer.

Absorption des rayons de chaleur par la vapeur d'eau.

Un jeune physicien hollandais, M. Z. Haga, a pris pour sujet de sa thèse de doctorat l'absorption que la vapeur d'eau fait subir aux rayons de chaleur obscure. Il a répété avec des précautions particulières les célèbres expériences de M. Tyndall et celles de son contradicteur, M. Magnus. Nous n'entrerons pas dans le détail du procédé dont M. Haga a fait usage; contentons-nous d'indiquer le résultat auquel il est arrivé (1). Deux tubes, de 19 et de 29 centimètres de longueur respectivement, remplis d'air saturé de vapeur à la température de 17 ou 18° centigrades, ont exercé sur les rayons de chaleur obscure émanés d'un cube de Leslie une absorption évaluée respectivement à 0,61 et à 0,86 pour 100 des rayons incidents. M. Haga en a conclu que, dans les mêmes conditions, une colonne de vapeur de 1 mètre de longueur absorberait 3,1 pour 100, et une colonne de $3^{m}.3$ environ 10 pour 100 de rayons incidents. Ce résultat s'accorde assez bien avec les nombres de M. Tyndall, qui sont cependant plus forts.

(1) *Annales de Poggendorff*, 1877.

Recherches actinométriques.

L'étude de la radiation solaire occupe beaucoup, depuis quelques années, les physiciens et les météorologistes. J'ai eu occasion ici même d'exposer les recherches de MM. Bunsen et Roscoe, puis celles de M. Eug. Marchand, concernant la radiation chimique du soleil. Je me propose d'entrer aujourd'hui dans quelques détails sur les travaux récents de M. J. Violle, de M. A. Crova, et sur les recherches qui se poursuivent à Montsouris. Tous ces travaux ont pour objet l'étude du rayonnement calorifique du soleil. Avant de les analyser, il convient de résumer brièvement les notions que nous possédons sur cette matière.

Ce n'est que vers le milieu du siècle dernier que l'on commence à soupçonner le rôle capital que joue la radiation solaire dans l'évolution des végétaux. Les noms de Bonnet, de Priestley, d'Ingenhousz, de Senebier sont liés à la découverte de ce grand fait de la respiration des feuilles sous l'influence de la lumière, respiration qui consiste dans la réduction de l'acide carbonique, l'assimilation du carbone et le dégagement de l'oxygène. Les rayons solaires ne provoquent pas seulement la décomposition de l'acide carbonique par la plante, ils activent aussi la transpiration des feuilles et entretiennent ainsi la circulation de l'eau, chargée de principes nutritifs, dans tous les tissus. Enfin ils exercent sur les plantes, et même sur les animaux, une foule d'autres actions encore peu expliquées, mais qui prouvent que la lumière intervient d'une manière constante dans le développement des êtres. J'ai parlé plus longuement de ces actions dans une autre étude (1), où j'ai essayé de faire comprendre l'importance que présente l'étude de la radiation solaire pour la climatologie; je m'occuperai ici des méthodes qui ont été imaginées pour mesurer cette radiation, et j'exposerai les principaux résultats des recherches qui ont été entreprises à ce sujet par divers physiciens.

On donne le nom d'*actinomètre* (2) aux instruments destinés à mesurer l'intensité des rayons solaires, soit par leur éclat, soit par leur effet calorifique, soit enfin par l'action chimique qu'ils exercent sur les substances sensibles; l'*actinométrie* est donc la branche de la météorologie qui a pour objet la mesure de la force du soleil par l'un quelconque des effets qu'il produit. Parfois les mots *photomètre*, *photométrie*, se trouvent employés dans le même sens; ainsi Leslie donnait le nom de *photomètre* à son thermomètre différentiel, qui mesure les radiations calorifiques. MM. Bunsen et Roscœ appellent également *photomètres* les appareils dont ils se sont servis pour mesurer l'activité chimique des rayons solaires. Mais il convient de réserver le nom de *photomètre* aux instruments qui permettent d'apprécier l'intensité des rayons lumineux proprement dits par des moyens purement optiques. Les photomètres pourront être employés comme actinomètres; mais tous les actinomètres ne seront pas des photomètres.

Le moyen le plus simple d'évaluer l'intensité du soleil, c'est certainement l'observation d'un thermomètre exposé à ses rayons. Déjà Newton tenta d'apprécier la chaleur solaire à à l'aide d'un thermomètre recouvert d'un peu de terre, qu'il vit monter à 65° centigrades au soleil pendant que le thermomètre à l'ombre accusait 29 degrés. On a remarqué plus tard qu'on obtenait des effets considérables avec des thermomètres à boule noircie ou entourée de laine noire, ou bien en enfermant l'instrument dans une boîte vitrée et noircie en dedans; puis on a remplacé le mercure par d'autres liquides.

L'*héliothermomètre* de Saussure, l'*actinomètre* de J. Herschel, le *pyrhéliomètre* de Pouillet, sont des instruments de cette catégorie, qui mesurent la force du soleil par la chaleur qu'il produit. Au contraire, les photomètres de Bouguer, de Ritchie, de Rumford, de Bunsen, d'Arago, permettent d'apprécier l'intensité optique de la lumière du soleil, comparé à une autre source lumineuse. Enfin, les actinomètres de M. Draper, de MM. Bunsen et Roscoe, de M. E. Marchand, ont pour but de mesurer l'intensité de certaines actions chimiques de la lumière. Tous ces procédés sont plus ou moins propres à nous faire connaître la force relative de la radiation solaire sous les divers climats, et les variations qu'elle subit dans le cours d'une année, variations qui dépendent des circonstances atmosphériques; mais peut-on les employer

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1867.

(2) Du grec *aktin*, rayon, et *metron*, mesure.

indistinctement? En d'autres termes, pouvons-nous admettre qu'il y a proportionnalité entre les divers genres d'effets que produit la lumière?

Cette proportionnalité n'existe, en réalité, que pour les rayons simples, pour les rayons d'une longueur d'onde déterminée. Il est permis de dire qu'une lumière jaune doit exercer un effet chimique deux fois plus considérable et donner deux fois plus de chaleur lorsqu'elle est deux fois plus brillante (1); mais rien ne nous autorise à supposer, par exemple, qu'une lumière rouge est deux fois plus chaude qu'une lumière jaune, parce qu'elle a un éclat double. On ne saurait donc, en thèse générale, juger de l'effet thermique ou chimique de deux lumières de couleur différente d'après leur éclat relatif. On ne saurait davantage conclure des variations d'éclat d'une lumière complexe, telle que la lumière blanche, les variations de son pouvoir chimique ou celles de son pouvoir calorifique, car ces variations ne portent pas sur des rayons de même espèce.

On sait que les rayons les plus lumineux appartiennent à la région moyenne du spectre solaire, qui se prolonge d'un côté par les rayons infra-rouges ou rayons de chaleur obscure, et de l'autre par les rayons ultra-violets ou rayons chimiques. Sans doute, tous ces rayons sont plus ou moins chauds et produisent des effets chimiques plus ou moins prononcés; mais pratiquement c'est toujours une région limitée du spectre qui produit l'effet qu'on observe.

Le maximum de lumière se trouve, d'après Fraunhofer, dans le jaune; or, ce sont précisément les rayons les plus lumineux qui exercent l'action la plus forte sur les plantes : on peut donc aussi placer dans le jaune le maximum d'effet physiologique. Au reste, l'impression lumineuse elle-même n'est probablement pas autre chose qu'une action photochimique qui s'exerce sur la couche sensible de la rétine (2).

La position du maximum de chaleur varie selon la nature du prisme dont on fait usage. Avec un prisme de verre, le maximum tombe dans le rouge; avec un prisme de gemme, il recule au delà du rouge, et avec un prisme d'eau, qui absorbe justement la chaleur obscure, il avance vers le jaune. Il est certain que la vapeur d'eau répandue dans l'atmosphère arrête déjà en chemin une notable partie de la chaleur obscure que nous envoie le soleil. Néanmoins la chaleur qui accompagne les radiations lumineuses est inférieure à celle des radiations obscures.

Si nous considérons maintenant l'action chimique de la lumière, il se trouve que chaque substance sensible a ses rayons qui l'impressionnent plus que tous les autres. Pour beaucoup de substances, le maximun d'effet appartient aux rayons violets : il en est ainsi pour le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent, pour le mélange de chlore et d'hydrogène, etc. Mais les rayons rouges et jaunes continuent dans certains cas l'œuvre commencée par les rayons violets, et dans d'autres défont ce que ces derniers ont fait. Ainsi, le chlorure d'argent légèrement impressionné par les rayons violets noircit ensuite sous l'action de tous les rayons visibles, et le gaïac bleui par les rayons violets est blanchi par les rayons les plus lumineux. Certaines substances, comme la couleur bleue du tournesol, sont même influencées surtout par les rayons jaunes et les rayons rouges.

Il suit de là que l'action chimique de la lumière est en général très-complexe, et qu'on ne doit s'en servir qu'avec beaucoup de circonspection pour mesurer l'énergie des radiations solaires. Une autre difficulté que soulève l'emploi des actinomètres chimiques a été signalée par M. Berthelot (3).

On sait que M. Berthelot distingue les réactions que provoque la lumière en *endothermiques* (qui absorbent de la chaleur) et en *exothermiques* (qui dégagent de la chaleur). Parmi les réactions exothermiques, il range la formation de l'acide chlorhydrique, les phénomènes d'oxydation si nombreux en photographie, la réduction des sels d'argent, d'or, etc., opérée avec le concours d'une matière organique, etc. La décomposition de l'acide carbonique, celle du chlorure d'argent, etc., sont au contraire des réactions endothermiques. Ici, la lumière

---

(1) Les expériences de MM. Jamin et Masson prouvent, en effet, que les verres de couleur transmettent des quantités proportionnelles de lumière et de chaleur lorsqu'on opère sur des rayons simples.

(2) D'après Moser, Boll (1876), Kühne (1877).

(3) *Annales de chimie et de physique*, septembre 1869.

effectue elle-même le travail chimique, tandis que, dans le premier groupe, elle ne fait que mettre en branle le jeu des affinités. Les réactions exothermiques seraient donc, selon M. Berthelot, impropres à mesurer l'intensité des radiations chimiques, puisqu'elles ne fournissent pas le travail principal. — Mais on peut répondre à M. Berthelot que, dans les expériences de M. Bunsen et Roscoe, la quantité d'acide chlorhydrique était toujours *proportionnelle* à l'intensité de la lumière employée, — que, pour une quantité donnée d'action chimique produite au sein du mélange gazeux, il y avait absorption d'une quantité déterminée de lumière, comme on l'a constaté par des expériences préliminaires, — enfin, que l'action s'arrêtait dès que la lumière cessait de tomber sur le mélange. Il y avait donc là un rapport évident de cause à effet, et même une proportionnalité rigoureuse entre le travail chimique obtenu et celui qui était accompli par la lumière.

Les lois de l'absorption atmosphérique qui affaiblit l'intensité des rayons solaires ont été étudiées par Bouguer, Lambert, Laplace, et plus récemment par M. Forbes, M. Clausius et d'autres physiciens; elles sont assez compliquées, et nous nous bornerons ici aux notions élémentaires.

Considérons d'abord l'absorption exercée sur des rayons qui arrivent du zénith, et supposons, pour commencer, qu'il s'agit de rayons simples. A mesure que les rayons s'enfoncent dans l'atmosphère, ils rencontrent des couches de plus en plus denses, et la perte qu'ils éprouvent pendant l'unité de chemin est proportionnelle 1° à l'intensité actuelle du faisceau, 2° à la densité de la couche qu'ils traversent, 3° à un coefficient constant a qu'on appelle le *coefficient d'absorption* et qui varie avec la nature des rayons. Il s'ensuit que la quantité transmise décroît en progression géométrique quand la *masse* d'air traversée croît en progression arithmétique. Or la masse ou le poids d'une colonne d'air a pour mesure la pression barométrique. Par conséquent, si nous désignons par A l'intensité du faisceau à la limite de l'atmosphère, la fraction transmise dans la verticale jusqu'au niveau où le baromètre marque B millimètres pourra être représentée par l'expression

$$A \cdot p^{\frac{B}{760}} = A \cdot 10^{-a\frac{B}{760}},$$

où p est une constante que nous appellerons le *coefficient de transparence*, tandis que a est le *coefficient d'absorption*. On a évidemment :

$$\log p = -a.$$

La fraction qui arrive jusqu'au niveau de la mer $(B = 760)$ sera

$$A \cdot p = A \cdot 10^{-a}.$$

Il est d'ailleurs évident que cette dernière forme pourra être employée pour un niveau quelconque, en donnant aux coefficients a et p des valeurs différentes de celles qu'ils ont au niveau de la mer.

Nous avons supposé jusqu'ici que l'absorption est produite par des couches d'air successives qui ne diffèrent les unes des autres que par leur densité; mais il est probable, au moins pour la chaleur, que l'absorption est due en grande partie à la vapeur d'eau répandue dans les couches inférieures de l'atmosphère, qui exercent ainsi un effet disproportionné. On peut tenir compte de cette circonstance en remplaçant, dans la formule, le produit $a \cdot B$ par

$$a \cdot B + \alpha \cdot f,$$

où α est une nouvelle constante, et f la pression de la vapeur au niveau de la station d'observation.

On arrive à cette formule en supposant que la pression de la vapeur d'eau décroît à partir du sol suivant une loi analogue à celle des pressions totales, bien qu'elle diminue beaucoup plus rapidement : si elle peut atteindre 20 millimètres au niveau de la mer, à une hauteur de 8000 ou 10000 mètres elle est déjà à peu près insensible, d'après les observations faites en ballon et sur des montagnes très-élevées. Le facteur f représente alors, dans la formule, le *poids* de la colonne de vapeur verticale, traversée par les rayons. — Toutefois les circonstances locales introduisent dans la distribution de la vapeur aqueuse de grandes irrégula-

rités; en outre, il est probable que les poussières suspendues dans les couches d'air voisines du sol et toutes les impuretés qui s'y répandent ont leur part dans les effets d'absorption que nous constatons, de sorte qu'il est très-difficile de déterminer la véritable forme de la fonction qui exprime ces effets.

En adoptant, comme suffisante pour les calculs pratiques, la forme établie ci-dessus, nous pouvons déjà nous rendre compte de l'accroissement d'intensité de la radiation solaire suivant la verticale. Prenons $p = 0.75$, $a = 0.125 = \frac{1}{8}$; il s'ensuit que l'unité de lumière, après avoir traversé l'atmosphère terrestre perpendiculairement jusqu'au niveau de la mer, est réduite par l'absorption aux $\frac{3}{4}$ de sa valeur. A une altitude de 3000 mètres, on a $B = 520$; à l'aide de notre première formule, on trouve la fraction transmise jusqu'à ce niveau en cherchant le nombre dont le logarithme est

$$-\frac{1}{8}\,\frac{520}{760} = -\,0{,}0855,$$

et ce nombre est 0,82. De même, à l'altitude de 5000 mètres, on a $B = 410$, et un calcul analogue donne 0,86 pour la fraction transmise; elle serait 0.90 à 8000 mètres. On voit qu'à cette hauteur la force du soleil est d'un cinquième plus grande qu'au niveau de la mer.

Les résultats seront très-différents, si l'on tient compte de l'influence particulière de la vapeur d'eau; malheureusement les données que l'on possède à cet égard sont encore bien incomplètes. Supposons, pour fixer les idées, que

$$a = 0{,}03, \quad \alpha = 9{,}0.$$

Soit encore, au niveau de la mer, $B = 760$, et $f = 10$. A une altitude de 5000 mètres, on aura $B = 410$, $f = 2$ tout au plus. Dès lors on trouve pour les fractions transmises au niveau de la mer et à 5000 mètres respectivement 0.71 et 0.91. Il s'ensuit que les intensités au sommet du Mont-Blanc ($4{,}800^{m}$) et au niveau de la mer sont comme 9 à 7, tandis que, d'après la première formule, elles sont comme 8 à 7. La supériorité des hautes régions est donc beaucoup plus marquée lorsqu'on fait usage de la seconde formule, qui tient compte de la présence de la vapeur d'eau. Nous reviendrons sur ce sujet en parlant des recherches actinométriques de M. Violle.

Il faut maintenant dire comment se calcule l'affaiblissement des rayons *obliques*. Il est clair que les rayons solaires traversent une masse d'air d'autant plus considérable que le soleil est plus éloigné du zénith. Si l'atmosphère était formée de couches planes, rigoureusement horizontales, cette masse augmenterait simplement en raison inverse du cosinus de la distance zénithale, et il suffirait de diviser les cofficients d'absorption par $\cos z$ pour avoir les coefficients correspondant à la distance zénithale z. Cette simplification est permise quand z ne dépasse pas 80° (quand le soleil est élevé de plus de 10° au-dessus de l'horizon). Pour des distances zénithales plus grandes, il faut calculer la masse relative ε de la couche d'air traversée par la formule de Bouguer, qui conduit à une série convergente, ou bien par la formule de Laplace, d'après laquelle la masse atmosphérique est proportionnelle à la réfraction, divisée par $\sin z$. C'est à tort que l'on prend souvent pour cette masse l'*épaisseur* relative de la couche atmosphérique, que l'on calcule par la formule de Lambert :

$$\varepsilon = \sqrt{1 + 2r + r^2\cos^2 z} - r\cos z,$$

où r est le rapport du demi-diamètre terrestre à la hauteur verticale de l'atmosphère, qui est prise pour unité.

M. Pouillet emploie cette formule en prenant $r = 80$, ce qui suppose que l'atmosphère sensible s'étend jusqu'à une hauteur d'environ 80 kilomètres; ses nombres ont été adoptés dans l'*Annuaire* de l'Observatoire de Montsouris. Mais cette formule tend à exagérer l'influence des couches supérieures de l'atmosphère et à diminuer celle des couches basses; elle ne conduit à des résultats à peu près exacts que si on limite l'atmosphère sensible à 10 kilomètres, ce qui donne $r = 630$. De cette façon, l'épaisseur traversée par les rayons du soleil

couchant est 35 fois celle que traversent les rayons venus du zénith, tandis que dans la première hypothèse ($r = 80$) elle n'est que 13 fois l'épaisseur verticale.

Voici d'ailleurs un tableau des masses successives, calculées par M. Forbes à l'aide de la formule de Laplace; nous mettons en regard les masses d'après Bouguer, les épaisseurs d'après Pouillet, celles que nous avons calculées par la formule de Lambert en faisant $r = 630$, et les valeurs qu'on obtient en faisant simplement $\varepsilon = \frac{1}{\cos z}$.

MASSES ATMOSPHÉRIQUES

Dist. zénitale.	Séc z.	Laplace.	Bouguer.	Lambert.	Pouillet.
0 degrés........	1,000	1,000	1,000	1,000	1,00
10 —	1,015	1,016	1,015	1,015	1,02
20 —	1,064	1,065	1,064	1,064	1,06
30 —	1,155	1,156	1,155	1,153	1,15
40 —	1,305	1,306	1,305	1,303	1,30
50 —	1,556	1,555	1,556	1,553	1,54
60 —	2,000	1,995	1,990	1,995	1,96
70 —	2,924	2,902	2,900	2,906	2,80
75 —	3,864	3,809	3,805	3,822	3,58
80 —	5,76	5,57	5,56	5,62	4,92
85 —	11,47	10,22	10,20	10,48	7,51
86 —	14,3	12,2	12,1	12,6	8,3
87 —	19,1	14,9	14,9	15,5	9,2
88 —	28,7	18,9	19,0	19,9	10,2
89 —	57,3	25,1	25,8	26,2	11,4
90 —	∞	35,5	35,5	35,5	12,7

Quelle que soit la formule à laquelle on s'arrête pour calculer ε, l'intensité effective des rayons simples, dans un lieu donné et pour une hauteur donnée du soleil, pourra toujours être représentée par une expression de la forme :

$$I = A . p^{\varepsilon} = A . 10^{-a\varepsilon},$$

si nous désignons par A l'intensité des mêmes rayons aux limites de l'atmosphère, par a le coefficient d'absorption et par p le coefficient de transparence, c'est-à-dire la fraction que transmettrait l'atmosphère dans la direction verticale, à laquelle correspond $\varepsilon = 1$.

Le nombre A dépend de l'instrument dont on fait usage; on l'appelle *constante solaire*. On peut toujours, par le choix des unités de mesure, s'arranger de façon qu'on ait $A = 100$; dans ce cas, l'intensité effective I se trouvera exprimée en *degrés actinométriques*. On peut aussi l'exprimer en mesures absolues, par exemple en calories qui tombent sur l'unité de surface dans l'unité de temps. Ainsi, lorsque M. Pouillet fait $A = 1{,}763$, cela veut dire que, si l'atmosphère n'existait pas, chaque centimètre carré de la terre, exposé à un soleil vertical, recevrait 1,763 calories par minute. Cette chaleur représente 243 *actines* d'Herschel, c'est-à-dire qu'elle suffirait à faire fondre une couche de glace de 0.243 de millimètre.

Toutefois, ces raisonnements supposent toujours qu'il s'agit d'un faisceau de rayons homogènes. Or la lumière blanche est en réalité un assemblage de faisceaux qui éprouvent des pertes fort inégales : la chaleur obscure notamment est absorbée beaucoup plus fortement que la chaleur lumineuse. L'intensité des rayons solaires tamisés par l'atmosphère devrait donc s'exprimer par une suite de termes dont chacun se rapporte à un faisceau particulier :

$$I = A . p^{\varepsilon} + A_1 . p_1^{\varepsilon} + \ldots,$$

l'intensité primitive étant la somme $A + A_1 + \ldots$

Quand l'épaisseur ε ne varie pas beaucoup, les observations sont d'ordinaire représentées avec une précision très-suffisante par la formule à un seul terme, $I = A . p^{\varepsilon}$, en prenant pour p une valeur moyenne; mais lorsqu'on suit le soleil jusqu'à l'horizon, un seul terme ne suffit plus pour calculer les observations. C'est que la valeur moyenne de p augmente beaucoup quand ε devient très-grand, parce que les termes de la formule complète où les coefficients

p sont petits disparaissent peu à peu, de sorte qu'il ne reste que les termes dont les coefficients sont des fractions voisines de l'unité.

En se contentant d'un seul terme, on trouvera donc pour p des valeurs d'autant plus grandes que les mesures auront été faites plus près de l'horizon. C'est en effet ce que les observations de M. Forbes, de Quetelet, de M. Desains ont confirmé. Le coefficient p augmente (et a diminue) à mesure que l'épaisseur ε s'accroît; cela veut dire que la radiation solaire devient *plus transmissible* à mesure qu'elle traverse des masses d'air plus considérables, parce qu'elle se dépouille peu à peu des rayons les plus absorbables (des rayons de chaleur obscure). Les observations spectroscopiques que M. Janssen a faites au sommet du Faulhorn confirment également cette explication.

L'emploi de la formule complète serait peu commode; j'ai trouvé que l'on peut se contenter de *deux* termes, représentant l'un la chaleur obscure, l'autre la chaleur lumineuse; et comme cette dernière est très-peu absorbée, on peut lui donner comme coefficient l'unité, tandis qu'on prendra pour le second terme $p = \frac{2}{3}$ ou $\frac{3}{4}$. L'intensité des radiations transmises sera donc donnée par cette formule très-simple :

$$I = A_0 + A\left(\frac{2}{3}\right)^{\varepsilon}.$$

On peut obtenir une approximation plus grande en déterminant p par les observations elles-mêmes (Forbes trouve $p = 0.4$) ; mais il suffit généralement de prendre $p = \frac{2}{3}$. J'ai calculé une petite table qui donne les valeurs de l'expression :

$$I_0 = 0,5 + 1,5\left(\frac{2}{3}\right)^{\varepsilon}$$

pour tous les dixièmes de ε, et qui peut servir à déterminer rapidement les constantes A_0, A. En faisant :

$$A_0 = 0,5 + y, \qquad A = 1,5 + x,$$

on aura pour l'intensité I les valeurs suivantes (je me borne ici à transcrire quelques chiffres):

ε	Intensité transmise.
1.0	$1.500 + 0.67\,x + y$
2.0	$1.167 + 0.44\,x + y$
3.0	$0.944 + 0.30\,x + y$
4.0	$0.796 + 0.20\,x + y$
5.0	$0.698 + 0.13\,x + y$
6.0	$0.632 + 0.09\,x + y$

En égalant ces intensités théoriques aux intensités observées (que nous supposons exprimées en calories rapportées au centimètre carré et à la minute de temps), on peut déterminer les corrections x, y, qu'il faut ajouter aux valeurs supposées des deux constantes. Le calcul revient donc à déterminer non pas la valeur moyenne de p, mais le rapport des deux faisceaux lumineux et obscur.

On pourra aussi tracer la courbe qui représente I_0 en fonction de ε sur une bande de papier à calque, puis construire la courbe des observations, et chercher si la première peut s'appliquer sur la seconde, moyennant un simple changement d'origine. Soient alors a, b les coordonnées de l'origine de la courbe des observations, on aura immédiatement :

$$A_0 = 0,5 + b; \qquad A = (1,5)^{1+a}.$$

Nous verrons plus loin quelques applications de ces formules. Nous nous servirons cependant aussi de la formule $I = A \cdot p^{\varepsilon}$ pour simplifier les considérations théoriques.

Lorsqu'on a calculé de cette manière, ou mesuré directement, l'intensité des rayons solaires qui correspond à la distance zénitale z, cette intensité représente la quantité de chaleur ou de lumière que reçoit une surface exposée au soleil sous une incidence perpendiculaire. Pour avoir la quantité de rayons que reçoit une surface *horizontale*, il faut encore multiplier cette intensité par $\cos z$, car le faisceau dont la section transversale est égale à l'unité

couvre une surface horizontale plus grande dans le rapport de 1 : cos z, et chaque centimètre carré de cette surface horizontale ne reçoit plus, par conséquent, qu'une quantité de rayons plus petite dans le rapport de cos z : 1. Ainsi, la quantité de lumière ou de chaleur que reçoit une surface horizontale a pour expression :

$$A \cos z \,.\, p^{\varepsilon},$$

où l'on peut le plus souvent faire $\varepsilon = \frac{1}{\cos z}$. Les flancs des coteaux exposés au midi sont plus favorisés, car ils reçoivent les rayons solaires dans une direction moins inclinée (le facteur cos z doit alors être remplacé par le cosinus de l'angle que font les rayons avec la normale à la surface insolée).

C'est ainsi que la quantité de lumière que reçoit un point donné de la terre varie avec la hauteur du soleil dans les circonstances normales, c'est-à-dire quand le ciel est pur. Les nuages peuvent pendant une série de jours arrêter presque complétement les rayons directs du soleil; le degré actinométrique qu'on observera dépend donc essentiellement du degré de *sérénité* du ciel. D'un autre côté, les petits nuages blancs, les cirrhus, augmentent parfois la clarté du jour en réfléchissant les rayons du soleil comme des réverbères.

Enfin il ne faut pas oublier que les rayons arrêtés par l'atmosphère se retrouvent en grande partie dans la lumière diffuse du jour, qui vient s'ajouter aux rayons directement transmis. Cette lumière bleue qui nous revient de tous les points du firmament après des réflexions multiples dans les couches supérieures de l'atmosphère entre pour une part assez notable dans la somme de lumière que reçoit la végétation ; le soir, quand le soleil approche de l'horizon, le matin, quand il commence à s'en éloigner, la lumière diffuse surpasse même en intensité les rayons directs. L'*éclairement* ou l'*illumination* d'un lieu donné est donc une fonction très-complexe de la hauteur du soleil, même quand le ciel est pur. On peut la mesurer directement : c'est elle qui devrait être représentée par le degré actinométrique qu'on enregistre.

M. Clausius a essayé de calculer les intensités relatives des rayons solaires directs et de la lumière diffuse en partant de l'hypothèse que cette dernière est produite par les réflexions que les rayons éprouvent à la surface des vésicules de vapeur dont il suppose que l'air est chargé. L'unité étant la quantité de lumière qu'une surface horizontale recevrait du soleil placé au zénith, si l'atmosphère était supprimée, on trouve d'abord que la même surface recevrait directement du soleil dont la distance zénithale est z une quantité de rayons égale à cos z, si l'atmosphère était absente, et qu'elle reçoit en réalité une quantité égale à

$$\cos z \,.\, p^{\varepsilon}$$

par suite de l'absorption exercée par l'atmosphère. La différence, $\cos z(1 - p^{\varepsilon})$, représente la perte subie par la lumière directe du soleil. Une portion de cette quantité doit être absorbée par l'air, une autre portion est réfléchie par les molécules gazeuses et nous revient finalement comme lumière diffuse. Le rapport Z de la portion absorbée à celle qui est réfléchie et diffusée est une fonction de z, indépendante du coefficient p, et dont M. Clausius a déterminé les valeurs numériques. L'intensité de la lumière diffuse est finalement

$$Z \,.\, \cos z(1 - p^{\varepsilon}).$$

Voici quelques nombres calculés par M. Clausius à l'aide de ces formules, en prenant $p = 0{,}75$ et $\varepsilon = \text{séc}\, z$.

Hauteur du soleil.	z	Z	INTENSITÉ: Du soleil.	De la lumière diffuse.	Totale.
10 degrés	80 degrés	0.50	0.03	0.07	0.10
15 —	75 —	0.50	0.09	0.09	0.18
20 —	70 —	0.58	0.15	0.11	0.26
25 —	65 —	0.61	0.21	0.13	0.34
30 —	60 —	0.63	0.28	0.14	0.42
35 —	55 —	0.65	0.35	0.15	0.50
40 —	50 —	0.67	0.41	0.16	0.57
50 —	40 —	0.70	0.53	0.17	0.69
60 —	30 —	0.72	0.62	0.18	0.80

On voit que, grâce à la lumière diffuse, la perte qui résulte de l'affaiblissement des rayons directs se trouve en partie réparée. Cette restitution devient encore plus sensible, si nous prenons pour le coefficient de transparence p des valeurs plus petites. Avec $p = 0{,}60$, on trouverait, pour un soleil élevé de 30 degrés au-dessus de l'horizon, l'intensité des rayons directs égale à 0,18 et celle de la lumière diffuse à 0,20, c'est-à-dire déjà supérieure à l'intensité de la lumière directe du soleil (n'oublions pas toutefois qu'il s'agit ici seulement de l'illumination d'une surface *horizontale*).

Après avoir déterminé le degré actinométrique d'heure en heure, ou du moins plusieurs fois par jour, on peut calculer la moyenne diurne. Pour nos latitudes, il suffit d'observer à 6 heures et à 9 heures du matin, à midi, à 3 heures et à 6 heures du soir; sous le cercle polaire, il faudrait encore observer à 3 heures du matin et à 9 heures du soir, peut-être même à minuit. La véritable moyenne diurne pour toutes les latitudes serait donc la somme des nombres trihoraires, divisée par 8, même quand il n'y a que cinq observations ou trois observations par jour, le soleil étant couché aux heures où l'on devrait faire les autres.

La moyenne ainsi calculée tient implicitement compte de la longueur variable des jours, qui peut atteindre 24 heures sous le cercle polaire, et compenser jusqu'à un certain point la faible élévation du soleil.

On peut aussi, au lieu de chercher la moyenne diurne, calculer la *somme* de chaleur ou de lumière que reçoit un point donné en 24 heures, ou depuis le lever jusqu'au coucher du soleil; faute de mieux, on prendra pour cette somme celle des degrés actinométriques trihoraires.

Halley, Lambert, plus récemment M. Meech, ont calculé la somme de chaleur que reçoivent, dans l'espace d'un jour, à différentes époques de l'année, ou dans le cours d'une année, les divers climats du globe, mais en négligeant l'absorption et tenant compte seulement de l'obliquité des rayons. On trouve ainsi, en rapportant les quantités de chaleur à celle que reçoit, en un jour d'équinoxe, un lieu situé sous l'équateur :

Chaleur reçue en 1 jour.	Équateur.	LATITUDES 20 degrés.	40 degrés.	50 degrés.	60 degrés.	Pôle.
Solstice d'hiver	92	66	35	19	5	0
Équinoxes	100	94	77	64	50	0
Solstice d'été	92	109	115	115	114	125
Moyenne de l'année	96	91	76	66	55	40

On voit que, grâce à la longue durée du jour, les régions polaires sont favorisées aux environs du solstice d'été; mais en *moyenne* elles reçoivent le minimum de chaleur.

Lorsqu'on tient compte de l'absorption atmosphérique, on trouve des nombres relatifs moins élevés pour les hautes latitudes. Cependant (du moins avec le coefficient de transparence $p = 0{,}75$) la somme de chaleur reçue, vers le solstice d'été, par la zone équatoriale reste toujours inférieure à celle qui échoit aux autres climats. On trouve, par exemple, en conservant l'unité précédente :

	Équateur.	40 degrés.	Pôle.
Solstice d'hiver	78	26	0
Équinoxe	89	65	0
Solstice d'été	78	102	99

et en rapportant les nombres à la chaleur reçue dans ces nouvelles conditions pour l'équateur, un jour d'équinoxe,

	Équateur.	40 degrés.	Pôle.
Solstice d'hiver	88	29	0
Équinoxe	100	73	0
Solstice d'été	88	114	111

Nous allons maintenant voir ce qu'a donné l'observation directe du rayonnement calorifique du soleil.

Le manque de temps nous oblige à ne parler aujourd'hui que des travaux qui se poursuivent à Montsouris, et des recherches récentes de M. J. Violle.

A Montsouris on emploie un actinomètre à thermomètres conjugués. Ce sont deux thermo-

mètres dans le vide, l'un à boule noire, l'autre à boule transparente, accouplés sur le même support, et c'est la différence de leurs indications qui mesure la force du soleil. En choisissant, parmi les données recueillies dans le cours de deux années, celles qui avaient été obtenues par des temps clairs, à ciel bleu et sans nuages, on a trouvé, par neuf observations concordantes,

$$p = 0{,}875, \qquad A = 17^\circ{,}0.$$

L'appareil marquerait donc 17°,0 en dehors des limites de l'atmosphère. Pour éliminer cette constante, qui varie avec chaque appareil particulier, on ramène toutes les observations à une mesure commune en les multipliant par le facteur constant $\frac{100}{17}$. On obtient ainsi des *degrés actinométriques* correspondant à la formule

$$\theta = 100^\circ (0{,}875)^\varepsilon,$$

qui suppose que l'instrument marque 100 degrés à la limite de l'atmosphère.

Pour chaque nouvel instrument, la constante A peut être déterminée directement, ou bien (ce qui évidemment vaut mieux) par comparaison avec l'actinomètre-étalon de Montsouris. Un certain nombre de ces comparaisons ont été déjà faites, soit à la demande de météorologistes (MM. Alluard, Fines, général de Nansouty, R.-P. Larcher, Risler), soit pour les Sociétés d'agriculture. On réduit ensuite les observations en multipliant la différence du thermomètre par le facteur $\frac{100}{A}$ propre à chaque instrument; on pourrait aussi employer des échelles qui dispenseraient de toute réduction, et donneraient directement le *degré* actinométrique.

En prenant la moyenne des observations de 6 heures et 9 heures du matin, midi, 3 heures et 9 heures du soir, on obtient la moyenne diurne de la force du soleil (1). Cette moyenne varie beaucoup d'un jour à l'autre, selon l'état de l'atmosphère. Voici quelques chiffres empruntés à l'*Annuaire de l'Observatoire de Montsouris* :

1876	Moyennes diurnes.
9 juin	23,3
10 —	19,2
11 —	37,3
12 —	77,3
13 —	36,2
14 —	40,9
15 —	62,1

Le même *Annuaire* renferme des tables, calculées par M. Descroix, qui donnent, pour les diverses latitudes de la France, de dix jours en dix jours, 1° les degrés actinométriques pour l'heure de midi; 2° les degrés actinométriques moyens. Ces tables ont été calculées avec la valeur du coefficient p qui avait été déduite des observations ($p = 0{,}875$) en adoptant pour ε les nombres de M. Pouillet.

Ces tables permettent de comparer les résultats de chaque année avec les données théoriques, qui correspondent à un ciel parfaitement pur. Voici les moyennes annuelles, déduites de quatre années d'observations. On a mis dans la dernière colonne les moyennes calculées, pour la latitude de Paris, dans l'hypothèse d'une atmosphère parfaitement pure.

Mois	1872-73	1873-74	1874-75	1875-76	Calculé.
Octobre	17°,8	19°,3	23°,8	19°,4	43°,3
Novembre	9°,2	14°,0	13°,8	12°,4	36°,1
Décembre	17°,1	9°,1	9°,2	8°,6	31°,3
Janvier	14°,2	12°,8	11°,7	13°,1	34°,4
Février	12°,6	17°,5	15°,2	15°,8	41°,1
Mars	25°,5	28°,1	24°,7	25°,8	51°,1
Avril	30°,3	38°,4	41°,6	39°,7	66°,7
Mai	45°,2	46°,5	46°,9	46°,2	74°,3
Juin	46°,6	52°,2	45°,3	48°,6	76°,7
Juillet	54°,9	51°,3	45°,9	50°,6	75°,6
Août	44°,4	42°,3	37°,8	40°,1	69°,9
Septembre	31°,0	31°,5	34°,7	30°,0	57°,2
Moyennes annuelles	29°,1	30°,2	29°,2	29°,2	54°,8

(1) La vraie moyenne diurne s'obtiendrait en divisant la somme des observations trihoraires par 8.

On voit que les moyennes annuelles dépassent à peine la moitié de la moyenne calculée *à priori*. Sous le climat de Paris, les nuages arrêtent donc près de la moitié des rayons que le soleil nous enverrait, si l'atmosphère était toujours pure. Les mois les plus clairs sont les mois de mai, de juin et de juillet, où le degré actinométrique *moyen* atteint ou dépasse parfois les 0,7 du degré moyen calculé.

Il est bien entendu que, par des temps clairs, le degré observé est souvent égal au degré calculé; il peut même le dépasser. Ainsi, le 1er mai 1874, l'actinomètre de Montsouris marquait à midi 95°,8, tandis que, d'après les tables, le maximum qui correspond à cette date est de 85°,3. « L'air était transparent, dit l'*Annuaire ;* mais, bien qu'aucun nuage ne voilât le soleil, le ciel était à moitié couvert de cumulus : ces nuages nous renvoyaient 12 pour 100 des rayons interceptés par eux au détriment des lieux qu'ils couvraient de leur ombre. » Néanmoins la moyenne des cinq observations du même jour n'est que de 42°,3 au lieu de 71°,7.

Le rapport de l'éclairement observé à l'éclairement théorique fournit la mesure de la sérénité du ciel. Il est intéressant de comparer le degré de sérénité qui résulte des observations actinométriques avec les nombres qu'on obtient en retranchant de l'unité les fractions qui représentent le « degré de nébulosité » apprécié directement. Pour avoir le degré de nébulosité correspondant aux moyennes actinométriques, nous avons pris les moyennes des chiffres qui expriment la nébulosité à 6 heures et 9 heures du matin, à midi et à 3 heures et 6 heures du soir (p. 357 de l'*Annuaire*).

	SÉRÉNITÉ EN CENTIÈMES			
	Actinomètre.	Observation directe.	r	f
Octobre 1875	45	22	0,5	7,9
Novembre	35	15	0,4	6,2
Décembre	28	19	0,7	5,2
Janvier 1876	39	36	0,9	4,4
Février	38	15	0,4	5,9
Mars	50	21	0,4	5,9
Avril	60	39	0,7	6,3
Mai	62	48	0,8	6,1
Juin	64	34	0,5	9,3
Juillet	67	51	0,8	10,9
Août	57	49	0,9	10,6
Septembre	53	24	0,5	10,0
Année	50	31	0,6	7,4

On voit que la sérénité constatée directement est toujours inférieure à celle qui se déduit des tableaux actinométriques; elle n'est en moyenne égale qu'aux $\frac{3}{5}$ de cette dernière. La colonne intitulée r donne le rapport des deux données pour chaque mois : la moyenne de la saison froide (octobre-mars) est 0,55, et la moyenne de la saison chaude (avril-septembre) est 0,67. On trouve de même, en prenant les moyennes correspondantes des tensions de la vapeur d'eau, inscrites dans la colonne f; 6mm pour la saison froide et 9mm pour la saison chaude. Il semblerait donc que, indépendamment du rapport 0,6 : 1 qui existe entre la sérénité estimée et celle qui est accusée par l'actinomètre, la première est trouvée un peu trop petite en hiver parce que la sérénité réelle est relativement plus grande, grâce à la rareté de la vapeur d'eau, — et trop forte en été, parce que la sérénité réelle est alors relativement plus petite, à cause de l'abondance de la vapeur, qui absorbe beaucoup de chaleur.

M. J. Violle a publié récemment les résultats d'expériences entreprises avec un actinomètre fondé sur les mêmes principes. L'appareil se compose d'un thermomètre dont la boule, préalablement noircie à la fumée d'une flamme de térébenthine, est exposée au soleil au centre d'une enceinte sphérique de cuivre, noircie en dedans, où le rayonnement pénètre par une ouverture tubulaire. Cette enceinte, entourée elle-même d'une seconde enveloppe polie sur sa face externe, est maintenue à une température constante : à cet effet, on fait circuler

entre les deux parois un courant d'eau froide, ou bien on y entasse de la glace pilée ou du névé, suivant les circonstances. L'ouverture tubulaire par laquelle arrive le soleil est munie d'un diaphragme à trous de différentes grandeurs; une autre ouverture diamétralement opposée est fermée par un verre dépoli sur lequel se projette l'ombre du thermomètre quand la boule est exactement au centre de la double enceinte. Cette dernière repose sur un anneau, porté lui-même par quatre pieds, ce qui permet d'orienter l'appareil en quelques instants. Ajoutons que cet actinomètre peut se transporter facilement sur les cimes les plus élevées.

En 1874, M. Violle s'est contenté de noter l'excès de la température du thermomètre noir sur celle de l'enceinte au moment où cet excès devenait stationnaire (1). Il a trouvé que ses observations pouvaient être représentées par la formule

$$A.(0,432)^{\frac{B+7,8f}{760}}.$$

Voici quelques chiffres empruntés à sa première publication :

		Altitude.	B	f	Effet relatif.
4 juillet, 12 heures..........	Seyssinet........	213 mètres	749	19,1	49140
3 septembre, 11 heures........	—	— —	746	17,2	40540
4 juillet, 12 heures...........	Moucherotte.....	1906 —	614	13,8	60535
3 septembre, 11 heures........	—	— —	611	6,5	55460
2 mai, 4h.4..................	Galibier.........	2653 —	553	3,3	30550

Au mois d'août 1875, M. Violle a fait l'ascension du Mont-Blanc, afin de déterminer, par des observations correspondantes faites au sommet et au pied de la montagne, l'influence des couches basses de l'atmosphère. Dans la matinée du 16, il a effectué, avec l'aide de M. Rigollot, une série de mesures à la cime du Mont-Blanc, pendant que M. Margottet observait au glacier des Bossons, et le lendemain on a répété l'expérience aux Grands-Mulets, à moitié chemin entre la cime et la station de M. Margottet. Voici la marche adoptée pour ces observations. Tous les tubes étant fermés, on lit d'abord la température stationnaire du thermomètre dont la boule est placée dans la double enceinte; puis on ouvre le tube d'admission, on suit la marche du thermomètre avec une montre à secondes jusqu'à ce que la température soit de nouveau devenue stationnaire, puis on arrête les rayons solaires, et l'on observe le refroidissement. Voici, par exemple, les moyennes des nombres notés au sommet du Mont-Blanc, le 16 août, vers 10 heures 20 minutes du matin. Le temps t est compté à partir de l'ouverture ou de la fermeture du tube d'admission.

	θ (échauff.).	θ′ (refroid.).	θ + θ′.
0 minute	0 degré	18°,0	18°,0
5 —	14°,9	3°,0	17°,9
10 —	17°,6	0°,6	18°,2
15 —	17°,9	0°,1	18°,0
20 —	18°,0	0.	18,0

On voit que la somme des températures θ et θ′, notées après des temps égaux, est constante : le thermomètre se refroidit à l'ombre avec la même vitesse avec laquelle il s'échauffe au soleil. M. Violle a trouvé que les températures d'échauffement sont exactement représentées par la formule :

$$\theta = 18^\circ\,(1 - e^{-0,36\,t})$$

et les températures de refroidissement par la suivante :

$$\theta' = 18^\circ . e^{-0,36\,t}.$$

Il s'ensuit que les vitesses d'échauffement et de refroidissement sont respectivement :

$$u = 6^\circ,5 - 0,36 . \theta, \qquad v = 0,36 . \theta',$$

(1) D'après le P. Secchi, l'excès serait indépendant de la température que l'on donne à l'enceinte; mais M. Violle a montré que l'excès diminue lorsqu'on augmente cette température.

d'où il suit que, pour une même température $\theta = \theta'$, on aura :

$$u + v = 6^\circ{,}5.$$

Cette somme représente effectivement la vitesse d'échauffement du thermomètre, corrigée du refroidissement qui correspond à la même température; elle représente donc l'action du soleil, dégagé des effets du refroidissement incessant du thermomètre. En la multipliant par la valeur en eau de la boule du thermomètre, et en divisant par la section de cette boule, on obtient la quantité de chaleur reçue en 1 minute par 1 centimètre carré de surface (exposée normalement aux rayons du soleil); cette quantité est $q = 2^{\text{cal.}},39$.

Les expériences faites aux Grands-Mulets et au glacier des Bossons ont donné des résultats de tout point analogues; seulement, le 17 août, l'air étant plus humide que la veille, les excès obtenus ont été moindres. On a trouvé, en effet,

		q
Le 16 août, à 10 heures 22 minutes.........	A la cime du Mont-Blanc.........	2,39
	Au glacier des Bossons.............	2.02
Le 16 août, à 10 heures 40 minutes.........	Aux Grands-Mulets..................	2,06
	Au Glacier des Bossons............	1,82

Ce sont, par conséquent, les observations du 16 qui représentent le mieux l'état normal de l'atmosphère; ce jour-là d'ailleurs le ciel était superbe, et l'air absolument calme au sommet du Mont-Blanc comme à sa base. En définitive, M. Violle trouve que la quantité de chaleur que reçoit, en une minute, 1 centimètre carré de surface à la limite de l'atmosphère est

$$q = 2{,}540,$$

nombre très-supérieur à celui de M. Pouillet.

Pour calculer la quantité de chaleur que reçoit l'unité de surface à une hauteur quelconque au-dessus du niveau de la mer, M. Violle emploie la formule :

$$q = 2{,}54 . \left(0{,}948\right)^{\frac{B + hkf}{760} . \varepsilon}$$

où k est un coefficient constant, f une valeur moyenne de la tension de la vapeur, et h la distance verticale de la station d'observation à la couche atmosphérique où la tension de la vapeur d'eau commence à devenir insensible, de sorte que le produit hf représente le poids de la vapeur d'eau traversée. Cette partie du calcul est assez délicate; je regrette de ne pas connaître le détail des observations hygrométriques. Quoi qu'il en soit, voici comment M. Violle calcule la chaleur que recevait, le 16 août 1875, vers dix heures et demie du matin ($\varepsilon = 1{,}26$), chaque centimètre carré d'une surface exposée normalement au soleil à diverses altitudes.

	Altitude.	B	hkf	Chaleur reçue.
Limite de l'atmosphère........	....	0	0	2,54
Cime du Mont-Blanc..........	4810 mètres	430	245	2,39
Grands-Mulets..................	3050 —	533	766	2,26
Glacier des Bossons..........	1200 —	661	1900	2,02
Cote de Paris.................	60 —	758	3556	1,74

Paris ne recevait donc guère que les $\frac{2}{3}$ de la chaleur que lui envoyait le soleil, et, dans l'absorption exercée par l'atmosphère, l'effet dû à la vapeur d'eau était environ cinq fois plus important que celui de l'air dans les couches basses de l'atmosphère; mais ce résultat aurait besoin d'être confirmé par des observations plus nombreuses.

Nous avons vu plus haut que la vitesse de refroidissement v du thermomètre était égale à $0{,}36 . \theta$ dans les expériences faites au sommet du Mont-Blanc. Au glacier des Bossons, on a trouvé, le même jour, $v = 0{,}40 . \theta$, et des expériences directes ont montré plus tard que la vitesse de refroidissement du même thermomètre dans le vide était égale à $0{,}22 . \theta$. On peut en conclure que sa vitesse d'échauffement dans le vide aurait été

$$u = 6^\circ{,}55 - 0{,}22 . \theta,$$

au sommet du Mont-Blanc, et que l'excès stationnaire, observé dans le vide, aurait été

$$\theta = \frac{6^\circ,55}{0,22} = 29^\circ,8.$$

A la limite de l'atmosphère, l'excès dans le vide aurait été égal à 31°,6 en le supposant toujours proportionnel aux quantités de chaleur q reçues par le thermomètre. On trouve ainsi, pour les altitudes déjà considérées :

	θ
Limite de l'atmosphère...............	31°,6
Mont-Blanc.........................	29°,8
Grands-Mulets......................	28°,2
Bossons...........................	25°,2
Paris.............................	21°,7

Ces expériences avaient encore un autre but : il s'agissait d'obtenir des données précises pour la détermination de la température du soleil. M. Violle appelle *température effective* d'un corps incandescent celle qu'il devrait posséder, s'il était doué d'un pouvoir émissif égal à l'unité, pour émettre une quantité de chaleur précisément égale à celle qu'il émet réellement. Ainsi définie, la température effective du soleil serait, d'après les expériences de M. Violle, d'environ 1500 ou 1600 degrés ; mais, comme le pouvoir émissif de la surface solaire est sans aucun doute beaucoup moindre, sa température véritable doit être plus élevée : M. Violle l'estime à environ 2500 degrés.

Les calculs sur lesquels repose cette détermination sont fondés sur la loi de Dulong et Petit, d'après laquelle l'effet d'un rayonnement sur un thermomètre dépend d'une exponentielle qui a pour exposant la température de la source (1). Cette loi n'a pas encore été vérifiée pour les températures très-élevées; mais elle doit en tous cas approcher beaucoup de la vérité. M. Violle a d'ailleurs entrepris des expériences spéciales qui la confirment indirectement.

Ces expériences ont été faites aux forges d'Allevard, où la coulée d'acier d'un four Martin-Siemens offrait une source de chaleur à haute températnre. « Je me suis trouvé à Allevard, dit M. Violle, à une époque où, en vue de la fabrication de ces énormes roues dont on munit maintenant les locomotives à grande vitesse, la coulée, qui se renouvelait toutes les douze heures, se pratiquait seulement en cinq ou six temps, employés chacun à remplir un moule de 500 kilogrammes. Le remplissage d'un pareil moule demandait environ $1^m.30^s$; je pouvais donc faire arriver sur l'actinomètre pendant un temps connu, une minute, la radiation de la veine liquide incandescente qui s'échappait verticalement d'un orifice placé au-dessus du moule. » Dans une de ces expériences, on a vu, par exemple, le thermomètre monter de 14°,4 à 15°,7, c'est-à-dire de 1°,3. Le calcul donne alors, pour la température effective de l'acier en fusion, $x = 1063^\circ$. La température vraie du métal pouvant être évaluée à 1500°, on conclut de cette expérience que le pouvoir émissif de l'acier était à ce moment :

$$E = \frac{\alpha^{1063}}{\alpha^{1500}} = 0,037.$$

Une expérience analogue a donné pour la température effective d'une coulée de fonte du haut-fourneau d'Allevard $x = 832$, et en adoptant le même pouvoir émissif, on trouve que la température véritable de la coulée était de 1300°, ce qui s'accorde bien avec les nombres trouvés par M. Grüner. Au soleil, le même thermomètre montait en une minute d'un peu plus de 4°, l'effet était donc trois fois et demie plus considérable que celui que produisait le rayonnement de la coulée d'acier; le calcul donne alors pour la température effective de la surface solaire, $x = 1600$, c'est-à-dire le même nombre qui avait été conclu directement de la radiation solaire. Si maintenant nous admettons que la surface du soleil rayonne comme un bain de métal en pleine fusion, nous trouvons pour sa température moyenne 2000° en

(1) α^x, où x est la température de la source, et $\alpha = 1,0077$.

nombre rond ; mais le pouvoir émissif de cette surface doit être en réalité encore inférieur à 0,04, et on arrive alors à un chiffre compris entre 2000 et 3000 degrés (M. Vicaire avait trouvé environ 1300 degrés). Nous voilà, on le voit, bien loin de ces millions de degrés que plusieurs physiciens, entre autres M. Waterston et le Père Secchi, ont trouvés pour la température du soleil (1).

(*La suite au prochain numéro.*)

DES ÉLÉMENTS DE LA VANILLE NATURELLE

Par MM. Ferd. Tiemann et Wilh. Haarman.

(Extrait des *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 18 septembre 1876.)

Nous avons, il y a un an, indiqué un procédé (2) pour le dosage de la vanilline contenue dans la vanille naturelle. Rappelons brièvement ce procédé. Les gousses de vanille, réduites en fragments, sont complétement épuisées par l'éther; l'extrait de vanille, ainsi préparé, contient, outre la vanilline, des résines, des graisses, etc.; agité avec une solution aqueuse de sulfite acide de sodium, il lui abandonne toute sa vanilline; on décompose par l'acide sulfurique étendu, ajouté à cette solution, la combinaison double que forme la vanilline avec l'hydrosulfite de sodium. On agite avec de l'éther et l'on peut ainsi obtenir la vanilline à l'état de pureté absolue. Depuis, nous avons analysé, d'après cette méthode, un grand nombre de spécimens de vanille provenant de divers pays. Nous reproduisons ci-dessous le résultat des analyses les plus récentes :

1° Vanille du Mexique.

I.	Première qualité,	récolte	1873..........	1.69	pour 100	de vanilline.
II.	—	—	1874..........	1.86	—	—
III.	Qualité moyenne	—	—	1.32	—	—

2° Vanille de Bourbon.

I.	Première qualité,	récolte	1874..........	2.48	pour 100	de vanilline.
II.	—	—	—	1.91	—	—
III.	—	—	—	2.90	—	—
IV.	—	—	1875..........	1.97	—	—
V.	—	—	—	2.43	—	—
VI.	Moyenne	—	—	1.19	—	—
VII.	Inférieure	—	1874..........	1.55	—	—
VIII.	—	—	1875..........	0.75	—	—

3° Vanille de Java.

I.	Première qualité,	récolte	1873..........	2.75	pour 100	de vanilline.
II.	Moyenne	—	1874..........	1.56	—	—

Ces résultats confirment celui des essais antérieurs : l'apparence plus ou moins belle, d'après laquelle on distingue diverses qualités de vanille, est loin de correspondre toujours

(1) Au moment de mettre sous presse, nous apprenons que l'Académie des sciences, sans décerner le prix relatif à la température du soleil, a accordé à M. Violle une récompense de 2,000 francs, et deux encouragements, de 1000 francs chacun, à M. Vicaire et à M. Crova, pour leurs recherches sur cette question.

(2) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 115, et *Moniteur scientifique*, janvier 1876, p. 61.

à une richesse plus ou moins grande; les meilleures qualités de vanille contiennent en moyenne de 1.5 à 2.5 pour 100 de vanilline.

De prime abord, l'odeur et le goût de la vanilline ont permis d'affirmer que cette combinaison était le véritable principe aromatique de la vanille; mais lorsqu'on commença à introduire la vanilline pure dans le commerce pour remplacer la vanille dans ses applications techniques, la nécessité ne s'en imposa pas moins de chercher si la vanilline était de tous les composés de la vanille le seul qui lui communiquât à un haut degré le goût et l'odeur qu'elle possède, ou si, à côté de la vanilline, il y avait encore un autre corps influent d'une manière sérieuse sur son arome.

Se mettre en mesure de s'appuyer sur une connaissance exacte de la composition de la vanille était, on pouvait l'espérer, la seule manière de combattre victorieusement les préjugés que le grand public témoignait contre ce nouveau produit industriel, comme en général il hésite devant toute nouvelle forme que l'industrie imprime à un produit précédemment débité à l'état naturel.

Déjà nous avons dit, dans la communication mentionnée plus haut, que l'éther enlève complétement les substances odorantes aux gousses de vanille concassées. Tous ces corps devaient donc se trouver dans l'extrait éthéré.

Les chimistes qui ont étudié ce sujet avant nous prétendent avoir trouvé de l'acide benzoïque en grande quantité dans la vanille du Mexique.

Pour décider si elle contenait cet acide ou quelque autre acide organique odorant, on a agité avec une solution étendue de carbonate de sodium l'extrait éthéré débarrassé de la vanilline.

Après avoir acidulé la solution aqueuse séparée de la couche d'éther, on en a retiré par l'éther pur un acide organique cristallisable, on a formé le sel de plomb de cet acide, on a décomposé ce dernier par l'hydrogène sulfure, et, après cristallisations répétées, on a reconnu à son point de fusion (207 degrés), à sa forme cristalline, aux réactions de ses sels, etc., que c'était de l'acide vanillique. La substance que l'on regardait autrefois comme de l'acide benzoïque était donc de l'acide vanillique ou un mélange de ce dernier et de la vanilline, son aldéhyde (1).

Quand on distille l'éther de l'extrait de vanille déjà traité par les solutions d'hydrosulfite de sodium et de carbonate de sodium, il reste une masse résineuse et grasse, d'un goût fade, exhalant souvent une odeur piquante et rance, mais en général faiblement aromatique. Une partie de cette masse, soumise à la distillation sèche, a fourni des quantités considérables d'acroléine, ce qui prouve bien que cette matière contient des graisses (2); pour les éliminer par la saponification, on a soumis la masse précédente à une ébullition prolongée avec une lessive alcaline; la masse a laissé une résine qui n'était attaquée que difficilement par une lessive de potasse très-concentrée; cette résine, quand on la chauffe, dégage une odeur caractéristique qui, bien que plus faible, ne peut se comparer qu'avec celle du *castoreum*. Cependant nous n'avons pas réussi à préparer un produit de transformation simple, cristallisé, chimiquement défini.

Outre cette résine (l'acide vanillique est à peu près incolore) et certaines graisses souvent rances, nous n'avons pas pu trouver de combinaisons aromatiques dans l'extrait éthéré de la vanille, débarrassé de la vanilline.

Dans l'appréciation des substances qui influencent l'arome d'une vanille normale, il ne saurait être question des graisses en décomposition, lesquelles ne peuvent se trouver que dans les vanilles avariées en partie ou en totalité.

La résine susdite dont le goût est fade, et qui est presque insoluble dans l'eau, n'a aucune importance relativement à l'emploi culinaire de la vanille; elle ne peut jouer non plus qu'un

---

(1) Ceci ne s'applique naturellement qu'à la vanilline non falsifiée, car on sait que souvent l'on saupoudre d'acide benzoïque les gousses de vanilline pour imiter l'enduit cristallin qui fait défaut dans les qualités inférieures.

(2) Une partie de graisse est ajoutée artificiellement quand on prépare les gousses de vanille pour le transport.

rôle très-secondaire dans la parfumerie, car son odeur ne se manifeste sensiblement que sous l'influence de la chaleur, et à froid elle est complétement masquée par des quantités très-faibles de vanilline. Les mêmes observations ont été faites sur la vanille du Mexique comme sur celles de Bourbon et de Java; on peut donc conclure des essais qui viennent d'être décrits que les variétés de vanille qui ont été nommées ne contiennent, à côté de la vanilline, aucune autre substance qui puisse influer d'une manière sensible sur leur arome.

Il n'en est pas de même d'une quatrième variété de vanille, connue sous le nom de *vanillon*. On désigne ainsi les fruits épais, charnus (dans la langue botanique, les capsules) d'une vanille qui croît surtout dans les îles des Indes-Occidentales. Ces fruits sont généralement enveloppés de fibres végétales longues, tenaces, que l'on a contournées en spirale; ils ont plutôt l'odeur de l'héliotrope que celle de la vanille, et on les emploie exclusivement dans la parfumerie; on s'en sert pour fabriquer les imitations des essences d'héliotrope.

L'odeur du vanillon rappelle d'une manière étonnante celle des solutions étendues de pipéronal; aussi avons-nous supposé en premier lieu que dans ces fruits la vanilline, aldédyde méthylprotocatéchique, était représentée par le pipéronal, aldéhyde méthylène-protocatéchique, c'est-à-dire par un corps ayant beaucoup d'analogie avec elle.

L'expérience n'a pas confirmé cette hypothèse; nous avons trouvé que dans le vanillon aussi, la vanilline (en moyenne 0.4 — 07 pour 100) était le principal véhicule de l'arome; mais la vanilline de vanillon, préparée par le procédé qui a été rappelé plus haut, n'a jamais été obtenue immédiatement à l'état de pureté comme celle des autres variétés de vanilline; un corps oléagineux, qui n'était pas en suffisante quantité pour qu'on pût l'isoler et trouver en lui les caractères d'une combinaison particulière, y adhérait avec ténacité. On a remarqué cependant que l'huile absorbée par le papier sous lequel on avait pressé les cristaux impurs de vanilline n'avait pas l'odeur pénétrante du pipéronal. Il semble donc que cette combinaison ne se trouve pas dans le vanillon, même à petite dose. L'odeur de l'huile obtenue par pression rappelait plutôt celle de l'essence d'amandes amères (1). L'acide vanillique préparé avec le vanillon était, selon toute apparence, souillé par une seconde substance, probablement par de l'acide benzoïque. Ici encore l'odeur du produit indique cet acide. Peut-être donc l'odeur d'héliotrope que répand le vanillon provient de vanilline à laquelle sont mélangées de petites quantités d'aldéhyde benzoïque. La pratique du reste confirme cette supposition; les parfumeurs, quand ils préparent leurs essences d'héliotrope, ajoutent d'ordinaire aux extraits de vanillon de petites quantités d'essence d'amandes amères pour donner plus de montant à l'odeur d'héliotrope.

Fait surprenant, toutefois : quand on mélange des solutions pures de vanilline avec des traces d'essence d'amandes amères, les odeurs particulières de ces deux produits persistent nettement et pendant longtemps l'une à côté de l'autre; elles ne se confondent qu'au bout de plusieurs mois en un arome unique rappelant l'héliotrope.

Lorsqu'on a complétement épuisé par l'éther les gousses de vanille concassées, il reste une masse fibreuse remplie d'un grand nombre de petites graines noires; en la traitant par l'eau bouillante, on obtient une solution fade, douceâtre, qui réduit la solution alcaline de cuivre (liqueur de Fehling); cette réaction indique la présence du sucre de raisin. En acidulant la solution par l'acide sulfurique et en faisant bouillir quelque temps, on précipite une résine jaune; il est donc possible qu'il passe dans la solution aqueuse un glucoside décomposable par l'acide sulfurique et dont la formation dans la plante a peut-être quelques rapports avec la genèse de la vanilline par le processus vital.

Nous avons suspendu notre étude sur la vanilline naturelle; si nous communiquons les observations ci-dessus, c'est uniquement parce que les indications qui en découlent seront peut-être utilisées d'une manière quelconque dans des essais ultérieurs sur la vanilline naturelle entrepris à un autre point de vue.

---

(1) L'identité absolue de l'odeur des fleurs d'héliotrope et du piperonal a été constatée par beaucoup de personnes. N'existe-t-il pas de piperonal dans les fleurs ? Nous essayerons d'élucider cette question.

BORAX EXPLOITÉ EN CALIFORNIE

M. Émile Durand, ingénieur, rue de Navarin, 20, à Paris, chargé pendant plusieurs années de l'exploitation du borax en Californie, fait connaître à la Société d'encouragement cette industrie importante qui a changé complétement les conditions dans lesquelles était le commerce de cette précieuse matière.

Le borax, le borate de chaux et tous les principaux composés de l'acide borique ont été découverts en Californie sur une grande étendue de terrain, qui paraît former une zone assez régulière dans les terrains volcaniques anciens qui entourent la Sierra-Nevada, au nord et à l'est. La tourmaline est plus rare, mais elle forme la gangue du minerai d'étain de San-Jacinto. Le borate de chaux se trouve en bande continue dans les falaises des côtes de l'Orégon; il était regardé par M. le professeur Davidson comme un composé magnésien, et ne paraissait propre qu'à nettoyer les métaux, lorsque M. Durand a fait connaître sa véritable valeur. Le borax a été trouvé d'abord dans un petit lac de 75 hectares (Borax-Lake), au sud de grandes masses d'eaux douces entourées de roches volcaniques où existent des dépôts de soufre et de mercure et non loin des Geysers de Californie.

En 1868, on reconnut le borax à Kogtown, dans l'État de Nevada. Ensuite, dans bien d'autres endroits. Les principales exploitations sont maintenant vers le sud de Teal-Marsh et à Columbus.

Aussitôt après ces découvertes, de nombreuses exploitations s'organisèrent : on y appliqua d'abord la loi américaine régissant les dépôts en couche et on donna des concessions de 160 acres; plus tard cette loi fut modifiée et les concessions furent réduites à 20 acres. Mais comme elles étaient données immédiatement et sans aucuns frais, ces plaines alcalines (*alcali-flats*) furent bientôt envahies par une population attirée par l'espoir du gain, parce qu'on croyait que toutes les efflorescences qui se montraient étaient du borax. Cette espérance a été déçue : les sels qui se montraient étaient du sulfate et du carbonate de soude mêlés de sels magnésiens et de sel marin, mais le borax n'existait que sur des étendues très-limitées. D'autre part, le prix du borax baissait, de sorte que l'exploitation du borax n'a continué que dans les endroits les mieux situés, tels Teal-Marsh et Columbus.

La Société qui exploite les marais de Columbus et de Fish-Lake possède maintenant 12,000 hectares en deux parties. La première, Columbus, est sur une éminence au centre de marais salins, formés par d'immenses plaines sablonneuses, à une altitude de 1,100 mètres, qui sont le réceptacle des eaux des montagnes environnantes et où on trouve la nappe d'eau, en creusant à 30 centimètres seulement. Les principaux obstacles à l'exploitation sont les orages subits de l'été qui inondent de grands espaces, ou les vents violents qui enlèvent le sable en tourbillons et qui également détruisent de grandes quantités de sel.

Le borax forme sur le sol des efflorescences en très-petits cristaux comme de la neige séchée, étalés en une couche superficielle qui atteint quelquefois jusqu'à 30 centimètres d'épaisseur. Ce sel a un goût légèrement sucré qui plaît aux hommes et aux animaux, mais qui disparaît au raffinage. Il est ramassé sur le sol avec la pelle de terrassier rendue tranchante sur le bord pour couper les herbes salines qui poussent sur ce sol en grande quantité.

Le sel, recueilli en tas, est enlevé dans des tombereaux et amené sur une plate-forme placée au-dessus de grandes cuves en bois dont la capacité est de 14 mètres cubes, contenant de l'eau chauffée à l'ébullition par un jet de vapeur. Le borax est jeté dans ces cuves jusqu'à ce que la dissolution marque 28 degrés à l'aréomètre. Elle serait trop concentrée pour du borax pur, mais les cuves contiennent des sels divers, de la boue, du borate de chaux en suspension : ce dernier sel est quelquefois en filaments fins qui se séparent lentement et qui rendent l'ébullition irrégulière, en causant des projections par le trou d'homme, dont le volume est quelquefois de plusieurs mètres cubes. Ce liquide, cependant, ne cause pas de brûlures à la peau.

Lorsque la dissolution contient beaucoup de carbonate de soude, il s'oppose à l'ébullition et en diminue le rendement.

Lorsque la dissolution est convenablement concentrée, on enlève à la surface une grande quantité d'herbes flottantes et on écoule le liquide dans des cristallisoirs en s'appliquant à avoir les liqueurs les plus claires possible.

Les cristallisoirs sont de grandes cuves de 3 mètres sur 1 mètre et 2 mètres de hauteur. Le liquide s'y refroidit lentement jusqu'à 25 degrés, ce qui dure de six à dix jours, et lorsque la température y descend au-dessous de 28 degrés, on surveille la cristallisation pour enlever les eaux-mères avant que le sulfate de soude ne se dépose.

Les boues s'écoulent avec les eaux-mères; elles contiennent de nombreux cristaux de borax soit en forme d'octaèdres, soit en herborescences cristallines; on les trie, on les lave avec les eaux-mères d'une cuve suivante et on les garde pour être raffinés.

Le lavage et le nettoyage des cristallisoirs est pénible, délicat et nuisible à la santé des ouvriers qui, dans une boue tiède, prennent bientôt des rhumatismes. Il y a au fond des cristallisoirs une couche de borax de $0^{m}.15$ environ qu'il faut enlever à la pioche, puis en garnissant de planches le fond de la caisse pour éviter les avaries, on fait tomber au ciseau et au maillet le borax qui garnit les parois. La présence du borate de chaux fait adhérer les cristaux aux parois des cristallisoirs et complique l'opération.

Le sel est mis ensuite à sécher sur des plates-formes, et au bout de quatre à cinq jours il est mis en sacs de 75 kilogrammes.

Le borax ainsi obtenu appartient à deux variétés : les premiers cristaux durs déposés sont octaédriques; ceux qui sont dans les boues ont la même forme. Dans les dépôts ils sont ensuite recouverts par du sel prismatique. Le borax ordinaire est en masses cristallines lenticulaires ayant l'apparence du *tinkal*.

Outre le borax, on a essayé d'exploiter le borate de chaux (hayesine ou ulexite), qui est plus abondant et qu'on trouve soit en croûtes, soit en boules de grosseur variable. Il peut remplacer le borax dans une foule d'usages. Malheureusement l'industrie, surtout en France, ne l'a pas encore adopté. La cryptomorphite pure qu'on trouve dans les falaises près de la frontière de l'Orégon a aussi été exploitée, mais peu, et on ne l'emploie que comme fondant dans une raffinerie d'or et d'argent.

On a essayé d'extraire l'acide borique de ces divers sels, mais ce travail n'était pas rémunérateur dans un pays dépourvu de ressources.

Le combustible employé est le bois des rares arbustes de ces terrains stériles : des genévriers, des pins de diverses espèces dont le prix est très-élevé, environ 30 francs le stère. La main-d'œuvre aussi est très-chère, 250 francs par mois et la nourriture des ouvriers. Mais surtout les transports, à une distance de 120 lieues jusqu'à la plus prochaine station de chemin de fer, sont très-dispendieux. Ils se font par trains de trois voitures couplées, c'est-à-dire réunies ensemble, attelées de vingt-quatre mules et conduites par le propriétaire du convoi assisté d'un employé. Lorsqu'un mauvais pas arrête la marche, les voitures sont déjointes et ramenées une à une. Les conducteurs transportent avec eux leurs vivres et les outils nécessaires pour toutes les occurrences.

Ce transport augmente le prix du borax de 0 fr. 15 cent. par kilogramme; le transport en chemin de fer à San-Francisco coûte 0 fr. 05 cent., et le fret jusqu'en Enrope 0 fr. 15 cent. Le borax se vend ce mois-ci 0 fr. 42 cent. la livre anglaise à San-Francisco. Sa valeur à Columbus n'est donc qu'environ 20 centimes.

Le résultat de cette découverte et de ces exploitations a été une grande baisse du prix du borax et la cessation du monopole qu'avaient les produits de Toscane. Maintenant on est assuré d'avoir des quantités indéfinies de borax et de borate de chaux en Californie, malgré la perte énorme que les circonstances locales obligent à faire; car on n'exploite que les sels qui contiennent plus de 50 pour 100, et on ne recueille que 30 pour 100 de la quantité que contiennent les sels qu'on exploite. On peut cependant évaluer à 200 tonnes par mois la production des deux États de Nevada et de Californie.

En considérant la nature des pays où on trouve le borax, on remarque qu'il est toujours dans des climats arides, dans des bas-fonds, sans communication avec la mer, où se ramas-

sent les eaux des terrains environnants. Ainsi l'Asie centrale, certaines parties de l'Inde, la partie ouest du grand désert américain, le sud-ouest de l'Afrique, etc., et il est probable que le Sahara et peut-être même les shott d'Algérie doivent en contenir.

En terminant, M. Émile Durand fait remarquer une anomalie fâcheuse dans l'assiette des droits de douane française; tandis que l'acide borique de Toscane n'est à peu près point imposé, le borax est grevé d'un droit très-élevé qui est presque une prohibition; cela nous cause une infériorité très-désavantageuse relativement à l'Angleterre qui est devenue le grand marché du borax.

M. le Président remercie M. Émile Durand de l'intéressante communication qu'il a faite à la Société; il renvoie l'examen de ces documents au comité de chimie.

(*Bulletin de la Société d'encouragement*, séance du 9 février 1877.)

FIXATION DE L'INDIGO SUR TISSUS

Par M. Prud'homme.

L'indigo peut se fixer sur tissus imprimés de diverses manières, mais le principe qui préside à cette fixation est unique et peut se formuler ainsi : réduire l'indigo bleu à l'état d'indigo blanc, soluble dans les alcalis, capable de pénétrer la fibre, puis d'y rester emprisonné en repassant par une oxydation ultérieure à l'état d'indigo bleu. Les procédés employés industriellement réalisent tous ces conditions, mais de diverses manières.

Le *bleu faïencé* renferme l'indigo bleu en poudre fine. Le tissu imprimé passe alternativement dans des bains de sulfate de fer et de chaux éteinte. On rentre ainsi dans les données de la cuve d'indigo la plus répandue, celle à la couperose verte et à la chaux.

Le *bleu solide*, proprement dit, contient un précipité d'indigo blanc et d'oxyde d'étain. La fabrication, dans ce cas, peut se réduire à un simple passage en lait de chaux, qui dissout l'indigo blanc et l'entraîne dans la fibre. Une exposition à l'eau courante amène la réoxydation ou le déverdissage du bleu.

Nous citerons pour mémoire le bleu de *pinceau* : on imprime la cuve d'indigo réduit, convenablement épaissie.

Enfin, le bleu d'*indigo-vapeur*, comme ce dernier, porte avec lui tous les éléments de la couleur. L'indigo peut s'y trouver préalablement réduit. La couleur doit, en tout cas, renfermer un excès du mélange réducteur, qui agira au moment du vaporisage. Les conditions que devrait réunir un bon bleu-vapeur, et qui industriellement sont encore à trouver, ont été nettement définies par M. Schützenberger (1), lorsqu'il appelle « la découverte d'une combi-« naison qui permettrait d'imprimer l'indigotine, et de la rendre momentanément soluble « sur tissu, sous l'influence de la vapeur d'eau. Un réducteur alcalin, ajoute-t-il, qui n'agi-« rait pas à froid, mais seulement à chaud pendant le vaporisage, remplirait le but. »

Le bleu qui se rapproche le plus de ces conditions est celui de M. C. Zürcher (2), composé d'indigo bleu, carbonate alcalin et oxyde d'étain en pâte. Malheureusement, les résultats qu'on obtient en grand avec ce procédé ne sont pas très-satisfaisants.

Il est peu de matières colorantes aussi anciennes que l'indigo, peu qui aient donné naissance à plus de recherches. Et pourtant, il y a quelques années, MM. Schützenberger et de Lalande arrivaient avec un nouveau et puissant réducteur, l'hydrosulfite de soude, à monter une cuve d'indigo, qui depuis a reçu l'éclatante consécration de la grande pratique industrielle. Nous avons découvert récemment un nouveau mode de réduction et de fixation de l'indigo, qui, sans grande importance pratique, n'en présente pas moins quelques particularités intéressantes.

---

(1) *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 600.
(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLV, p. 576.

Un mélange de glycérine, carbonate de soude et protoxyde d'étain en pâte réduit parfaitement l'indigo à chaud. La réduction est complète vers 120 degrés.

Les mêmes éléments, l'eau remplaçant la glycérine, ne mènent qu'à une réduction incomplète. Comment expliquer cette réaction?

Le carbonate de soude se décompose en présence de l'oxyde d'étain pour former du stannite de soude. Le liquide devient fortement alcalin, et la soude mise en liberté réagit sur la glycérine, en donnant un mélange d'acétate et de formiate, avec dégagement d'hydrogène (1) :

$$C^3H^8O^3 + 2NaHO = C^2H^3O^2Na + CHO^2Na + H^4$$

Nous avons vérifié directement que la soude et la glycérine chauffées ensemble réduisent assez bien l'indigo.

A cette action vient s'en joindre une autre :

L'oxyde d'étain en pâte et la glycérine réduisent à chaud l'indigo, probablement par un mécanisme analogue.

Si l'on tient compte, en outre, des propriétés dissolvantes de la glycérine, qui sert de véhicule à l'oxyde d'étain pour le mettre mieux au contact de l'indigo, on conçoit que toutes ces conditions réunies fassent du mélange dont nous parlons un excellent réducteur.

Vient-on à imprimer un mélange d'indigo bleu, d'oxyde d'étain et de carbonate de soude, et à passer le tissu en glycérine chauffée vers 120 degrés, l'indigo se réduit, et en soustrayant à temps la fibre à l'action de la glycérine, pour éviter le coulage dans le bain, on obtient, par réoxydation à l'air, du bleu d'indigo. M. Jeanmaire avait déjà constaté que, sur tissu préparé en glycérine, les bleus d'indigo gagnent en intensité.

Ce procédé, peu pratique en lui-même, ne laisse pas que de présenter quelque intérêt. C'est en quelque sorte le résumé et la synthèse de tous les moyens connus de fixer l'indigo. La couleur renferme l'indigo non réduit, et par là se rapproche du bleu faïencé.

Les éléments réducteurs qu'elle contient en font une sorte de bleu solide. Enfin la température élevée, nécessaire à la réaction et à la fixation de la matière colorante, permettraient presque de l'assimiler à un bleu-vapeur.

Conservation du vin.

Dans le journal *Wochenblatt des landwirthschaflichen Vereins im Grossherzogthum Baden*, le professeur J. Nessler publie une notice sur la conservation du vin, à laquelle nous empruntons les lignes suivantes :

« Dans de la paraffine fondue on dissout 2 pour 100 d'acide salicylique, puis on en imbibe des copeaux de bois de 15 millimètres de longueur et d'environ 2 millimètres d'épaisseur ou de petites tranches de liége. Si, après le refroidissement, on jette sur le vin ces petits morceaux de bois ou de liége imbibés de paraffine et d'acide salicylique, ils se répandent à la surface et empêchent la formation des fleurs et des petites plantes qui provoquent la formation du vinaigre.

Divers vins, couverts de ces copeaux, sont restés pendant quatre semaines dans des bouteilles ouvertes sans subir d'altérations, tandis que les mêmes vins, sans ces copeaux, toutes autres circonstances étant égales d'ailleurs, étaitent tout troubles et mauvais au bout de huit jours.

Quand il y a déjà des fleurs sur le vin, on introduit les copeaux dans le tonneau et l'on verse avec précaution un peu d'alcool par-dessus. Les petites plantes sont tuées par ce dernier; elles se déposent et le vin est protégé par ces copeaux contre la formation nouvelle des fleurs.

Pour un tonneau de quelques hectolitres, les frais ne dépasseraient pas 20 pfennigs. »

(1) Dumas et Stas. *Annales de chimie et de physique*, t. LXXIII, p. 148.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 19 mars *(Suite)*. — Observations de température dans l'air et sous des sols gazonnés et dénudés; par MM. Becquerel et Edm. Becquerel. — Comme dans leurs observations des années précédentes, la température, en moyenne, a été un peu plus élevée sous le sol gazonné que sous le sol dénudé, et, en outre, sous le premier sol la température n'est pas descendue au-dessous de zéro. Ces faits permettent de se rendre compte de la conservation des corps organisés pendant les gelées, sous des sols gazonnés.

— M. Morin rappelle qu'il y a quelques années, il a communiqué à l'Académie des résultats d'observations qui l'avaient conduit à reconnaître qu'à la profondeur de 10 à 12 mètres seulement, on trouve dans les puits une température, à très-peu près constante, de 11 degrés.

— Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide, à la température du rouge sombre; par M. Boussingault. — Long et verbeux Mémoire de 11 pages qui se termine par cette conclusion que, sous la pression atmosphérique, la baryte condense le gaz oxygène qui se sépare aussitôt que le bioxyde formé est soumis à l'action du vide. En d'autres termes, le bioxyde de baryum ne peut pas exister dans le vide, au rouge sombre.

— Actions physiques et mécaniques exercées par les gaz incandescents, et fortement comprimés, lors de la combustion de la poudre; par M. Daubrée. — Deuxième partie non moins longue que la première et tendant à expliquer certains caractères physiques que présentent les météores et les bolides. On sait que tous les Mémoires de M. Daubrée sont remplis d'explications et de suppositions basées sur des expériences plus ou moins grossières, mais dont l'imagination de l'auteur sait faire des apparences de réalités. Aussi M. Daubrée passe-t-il pour un homme très-fort et pour lequel les phénomènes célestes et terrestres n'ont pas de secrets.

— Sur les invariants fondamentaux de la forme binaire du huitième degré, par M. Sylvester (Suite).

— Sur l'origine paléontologique des arbres, arbustes et arbrisseaux indigènes du midi de la France, sensibles au froid dans les hivers rigoureux; par M. Ch. Martins.

— M. Demole écrit à M. Bouley que l'expérience de Prégny a été faite aux frais seuls du canton de Genève et non du gouvernement fédéral suisse. — Tant mieux! et j'en suis bien content, dit M. Bouley, cela prouve que si on avait imité ce courageux petit canton, on serait débarrassé comme lui du fléau du phylloxera. Telle n'est pas l'opinion de M. Rohart qui, dans le *Journal d'agriculture pratique* du 29 mars, p. 429, cite l'extrait du Rapport de MM. Fatio et Forel, qui constate que de jeunes repousses *provenant de racines qui avaient échappé à l'arrachage* et à l'action du traitement, avaient encore le phylloxera, et qui, dans une autre partie de son rapport, conclut ainsi : « *Le résultat est incertain et les sacrifices sont considérables.* »

— Sur la phosphorescence des corps organiques; par M. T.-L. Phipson. — L'auteur rappelle ses expériences « *Sur la noctilucine, principe phosphorescent des animaux lumineux*, à propos des intéressantes expériences de M. Radziszewski.

— Propositions d'algèbre et de géométrie déduites de la considération des racines cubiques de l'unité. Note de M. Appell, présentée par M. Bouquet.

— Sur la courbure des surfaces; par M. P. Serret.

— Sur un problème comprenant la théorie de l'élimination. Note de M. Ventéjols, présentée par M. Puiseux.

— De la suspension de l'eau dans un vase fermé inférieurement par un tissu à larges mailles; par M. F. Plateau,

— Sur un fait singulier de production de chaleur. — Note de M. S. Olivier, présentée par M. Jamin. — L'expérience suivante prouve que le calorique, dans certaines circonstances, ne se propage pas dans les métaux de proche en proche, comme cela arrive dans la plupart des cas :

« Une barre d'acier carré, d'environ 15 millimètres de côté et de 70 à 80 centimètres de

longueur, est saisie fortement par les deux mains de l'opérateur, l'une des mains étant placée au centre de la barre et l'autre à une extrémité. L'extrémité libre est présentée et appuyée fortement contre une meule d'éméri tournant très-rapidement. Au bout de peu de minutes l'extrêmité frottée s'échauffe considérablement; la main placée au centre de la barre n'éprouve pas de sensation de chaleur, tandis que celle placée à l'extrémité est fortement chauffée, et l'opérateur est obligé de lâcher. » — Pourquoi? M. J. Olivier le demande aux physiciens.

— Ammonimétrie; par M. A. Houzeau. — D'après l'auteur, on peut reconnaître dans les eaux de pluie un *quatre-millionième* d'ammoniaque en se servant de la teinture de tournesol amenée au *rouge vineux stable* par l'addition d'un acide en quantité convenable. La liqueur passe aussitôt au bleu.

Voici comment l'auteur prépare son réactif: « Je rappellerai, dit-il, qu'on prépare ce réactif en acidifiant par de l'acide sulfurique dilué la teinture de tournesol bleue assez concentrée, jusqu'à ce qu'elle passe au rouge vineux stable, c'est-à-dire que deux ou trois gouttes de cette teinture étendue sur une assiette de porcelaine tiède (30 degrés) laissent, après dessiccation, une tache couleur lie de vin. On ajoute ensuite à la teinture un peu d'acide phénique pour la conserver. »

Dans ce cas, nous conseillons l'acide salicylique au lieu d'acide sulfurique. Le même produit rougira et conservera tout à la fois la teinture de tournesol, vu la faiblesse de cet acide, on n'aura pas à craindre d'en mettre trop.

— Sur la préparation de l'acétate de magnésie cristallisé et sur la fermentation de ce sel; par M. L. Patrouillard. — Tous les livres de chimie, même les plus récents, disent que l'acétate de magnésie est un sel gommeux, déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool (Berzélius).

I. — J'ai essayé de préparer l'acétate de magnésie à l'état cristallisé. J'ai pesé 600 grammes d'acide acétique cristallisable, et j'ai essayé de saturer par l'hydrocarbonate de magnésie; il ne se fait aucun dégagement de gaz; les expériences de Pelouze ont démontré que dans ces conditions le carbonate de chaux ne se décompose pas. J'ai cherché la quantité minima d'eau qu'il faut ajouter à l'acide cristallisable pour que l'effervescence se produise. En ajoutant peu à peu l'eau distillée à l'aide d'une burette graduée, et ayant versé 150 centimètres cubes, des bulles se dégagent, et le carbonate disparaît en grande partie. En ajoutant de l'eau distillée, le dégagement se ranime et s'active à la chaleur du bain-marie. Enfin, on atteint le terme de la saturation et la liqueur est neutre au papier de tournesol. Elle est versée sur un filtre, et l'on obtient de beaux cristaux transparents en plaçant la solution sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique très-concentré.

II. — Si l'on ajoute à une solution concentrée d'acétate de magnésie un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, et si l'on agite ce mélange, par le repos il se dépose une couche concentrée au fond du vase; et le lendemain, la couche liquide est transformée entièrement en cristaux à forme rayonnante.

III. — Je n'ai pas encore déterminé la mesure des angles; mais je puis dire que les cristaux exposés à l'air humide sont déliquescents, et placés dans l'air sec efflorescents, ce qui démontre que le sel contient de l'eau de cristallisation.

IV. *Fermentation de l'acétate de magnésie.* — Quand on place la solution d'acétate de magnésie dans un vase à large surface, au bout de peu de temps on voit se produire un voile qui s'épaissit peu à peu; et l'on voit qu'il se forme au-dessous des granulations solides, qui s'accroissent rapidement et ressemblent à des stalactites. Celles-ci se détachent, tombent au fond du vase; d'autres se produisent et tombent à leur tour, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'acétate de magnésie ait été transformé. Le produit principal de cette fermentation est du carbonate de magnésie; il se fait aussi du formiate de magnésie, caractérisé par la réduction du nitrate d'argent et du nitrate de mercure. Enfin, il y aurait aussi de l'esprit de bois, d'après l'odeur du liquide fermenté.

— Sur un mode de production simple de certains acides mono, bi et trichlorés; par M. E. Demarcay.

— Transformation de l'acide pyrotartrique normal en acide dibromopyrotartrique et en acide dibromosuccinique; par MM. E. Reboul et E. Bourgoin.

— Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène; par M. A. Haller. — Voulant mettre à profit l'action à la fois oxydante et chlorurante de l'acide chlorochromique, je l'ai fait agir sur l'anthracène, de façon à obtenir l'anthraquinone bichlorée qui, traitée par la potasse, m'aurait donné l'alizarine.

10 grammes d'anthracène furent donc dissous dans de l'acide acétique cristallisable et traités par 30 grammes d'acide chlorochromique débarrassé de chlore par un courant de CO^2; la liqueur verte fut versée dans de l'eau distillée; le précipité jaunâtre recueilli sur le filtre, lavé et séché, fut en partie sublimé dans une cornue et en partie dissous dans de l'alcool.

Le sublimé et les cristaux obtenus par cristallisation se présentèrent sous forme de magnifiques aiguilles possédant toutes les propriétés de l'anthraquinone. Elles étaient solubles dans l'acide sulfurique concentré avec coloration jaune rougeâtre; l'eau réprécipitait de la dissolution la majeure partie du produit; fondues avec de la potasse, elles me donnèrent une masse violette, qui, par dissolution dans l'eau, se décolora en partie en précipitant de l'anthraquinone inaltérée. La solution potassique, acidulée par de l'acide azotique, filtrée et traitée par le nitrate d'argent, ne donna pas de précipité de chlorure d'argent : donc le produit obtenu ne renfermait pas de chlore et était de l'anthraquinone pure.

Je me propose de continuer cette étude, ainsi que celle de l'action de l'acide chlorochromique sur le camphre et sur les amines aromatiques.

— Sur la constitution de la pseudopurpurine; par M. A. Rosenstiehl. — Nouvel embrouillement à joindre aux autres.

— Expériences sur la tonicité musculaire; par M. G. Carlet.

— Sur les modifications que subit l'œuf des méduses phanérocarpes avant la fécondation; par M. A. Giard.

— Sur l'âge du soulèvement de la margeride; par M. G. Fabre. Note présentée par M. Daubrée.

— Sur la formation des orages; par M. Ch. Zundel.

M. Cl. Bernard fait hommage à l'Académie, de la part de M. Bourneville, d'un ouvrage intitulé : *Recherches cliniques et thérapeutiques sur l'épilepsie et l'hystérie.*

— M. S. Grawitz adresse une réclamation de priorité relative à la communication de M. Goppelsroeder sur une cuve au noir d'aniline. Cette réclamation sera appuyée par une Note détaillée que promet l'anteur.

Séance du 26 mars. — M. Hebert, confirmé comme membre de l'Institut, prend place au fauteuil, sur l'invitation du président.

— Bemarques sur la présence de la benzine dans le gaz de l'éclairage; par M. Berthelot. — Le pouvoir éclairant du gaz parisien paraît dû, en majeure partie, à la présence de la vapeur de benzine, les autres carbures condensés s'y trouvant en proportion beaucoup plus faible : telle est la conclusion à laquelle est arrivée l'auteur dans un Mémoire précédent. Mais cette conclusion n'est applicable, en toute rigueur, que pour un gaz d'éclairage préparé avec des houilles à benzine, et sous l'influence d'une température rouge très-élevée et longtemps prolongée : dernières conditions qui tendent à ramener tous les mélanges de carbures d'hydrogène à certains états d'équilibre, déterminés par leurs actions réciproques. Les gaz tirés des boghead, des schistes, des résines ou du cannel-coal, par une simple distillation opérée vers le rouge sombre, ont une composition différente, tant en raison de la richesse plus grande en hydrogène des matières premières, que de la dissociation moins avancée des carbures pyrogénés.

L'auteur a cru devoir contrôler ses premiers résultats par de nouvelles analyses, et tel est le sujet de sa communication.

— Sur la digestion de l'albumen; par M. R. Tieghem. — L'embryon dans la graine trouve-t-il

dans l'albumen qui l'entoure une véritable nourrice, ou simplement une nourriture qu'il est contraint de digérer et d'absorber? Telle est la question que l'auteur s'est chargé d'élucider, et qu'il a résolue par l'observation et l'expérience. Les deux fonctions se réalisent, dit-il, à la fois dans la nature. L'albumen oléagineux et aleurique est doué d'une activité propre; il se digère lui-même, et l'embryon ne fait qu'absorber les produits de cette digestion intérieure : l'albumen amylacé et l'albumen cellulosique sont, au contraire, passifs; ils sont digérés par l'embryon, chacun à sa manière, et les produits de cette digestion externe sont ensuite absorbés par lui.

— Du trépan préventif et hâtif dans les fractures vitrées compliquées d'esquilles; par M. C. Sedillot.

— Observations des satellites de Saturne, faites à l'Observatoire de Toulouse en 1876, avec le grand télescope Foucault. Note de M. Tisserand.

— Sur un théorème relatif à la détente des vapeurs sans travail externe; par M. G.-A. Hirn,

— Sur la théorie des plaques élastiques planes; par M. Maurice Lévy.

— Le Président du Comice viticole des Pyrénées-Orientales signale le danger d'introduire en France des plants américains à qui on doit, on ne peut plus le contester, le phylloxera en France, et qui le porteront partout où on les plantera.

— Note au sujet d'une Communication de M. Weddell concernant l'avantage qu'il y aurait à remplacer la quinine par la cinchonidine; par M. Pasteur. — Voir plus loin cette Note publiée *in extenso*.

— Sur la théorie des machines frigorifiques; par M. A. Terquem.

— Sur la réflexion de la lumière polarisée; par M. Croullebois.

— Sur la transformation du sucre cristallisable en glucose inactif dans les sucres bruts de canne; par M. V. Gayon. — Les récentes observations de M. Müntz et de MM. Aimé Girard et Laborde ont définitivement établi que le sucre réducteur contenu dans les sucres bruts de canne est un glucose inactif sur la lumière polarisée.

La proportion de ce glucose est très-variable avec les différents sucres bruts; il était intéressant de rechercher si, pour un même sucre, elle variait avec le temps.

Les négociants et les raffineurs savent que, généralement, des sucres bruts, entassés dans un lieu humide, perdent de leur richesse au bout de quelques semaines. M. Dubrunfaut a remarqué qu'une mélasse abandonnée dans son laboratoire avait gagné, après un an de conservation en bocal bien clos, 2.85 pour 100 de sucre incristallisable, et qu'elle avait perdu 5.16 pour 100 de sucre cristallisable. Quant aux sucres bruts, il considère comme « fort probable que tous s'altèrent sous l'influence du temps, même étant conservés sous le petit volume qu'ils offrent dans les échantillons types des boîtes administratives ».

Or, il résulte des observations de M. Gayon que, comme les mélasses, les sucres bruts de canne perdent, avec le temps, du sucre cristallisable et gagnent du sucre incristallisable. Les sucres peu humides, et par conséquent très-riches, n'éprouvent pas d'altération sensible. La chaleur et l'humidité favorisent, au contraire, cette transformation. Aussi, lorsque les navires qui apportent le sucre des colonies ont reçu des coups de mer, le sucre arrive très-avarié. La température de la cale s'est élevée pendant la traversée; une véritable fermentation s'est produite avec dégagement d'acide carbonique.

Lorsqu'on analyse comparativement dans des sacs peu avariés et dans des sacs très-avariés contenant le même sucre au départ le sucre à son arrivée, on trouve des différences qui peuvent aller jusqu'à 20 pour 100, et on peut juger combien est grande l'influence de l'humidité, car la transformation du sucre est, pour ainsi dire, proportionnelle à la quantité d'eau absorbée.

Cette transformation n'est point due à l'acidité des sucres, car les échantillons analysés n'ont donné, avec du papier de tournesol très-sensible, qu'une réaction extrêmement peu acide ou même nulle. Elle paraît due, au contraire, à une véritable fermentation, sur laquelle l'auteur promet d'appeler de nouveau l'attention de l'Académie.

— Sur la composition du coton-poudre; par MM. P. Champion et H. Pellet.

— Etude sur la série des quinolines : transformation de la leucoline en aniline; par M. James Dewar.

— **Sur la nitrotoluquinone et l'acide chloranilique; par M. A. Etard.**

— Sur les eaux d'égout de Paris. Note de M. Ch. Lauth. — D'après l'auteur, la putréfaction sulfhydrique des eaux d'égout peut être évitée, soit par l'addition de chaux, soit, résultat beaucoup plus important, par la simple aération. La putréfaction ne se manifeste que lorsque l'eau d'égout est maintenue à l'abri de l'air. Nous publions cette Note *in extenso*.

— Sur la fécondation de l'œuf chez l'oursin ; par M. J. Perez.

— Orage de grêle au cap d'Antibes, le 21 mars, par M. E. Ferrière.

— Anémie chronique survenue à la suite d'accidents nerveux rebelles et de troubles digestifs continus pendant cinq ans; transfusion du sang ; guérison. — Note de M. le Dr Oré.

— Sur les propriétés antiseptiques du bichromate de potasse. — Note de M. Laujorrois.

« Des expériences nombreuses, effectuées pendant l'année 1876, m'ont prouvé que l'addition de $^1/_{100}$ de bichromate dans l'eau ordinaire permettait d'y faire séjourner sans décomposition, *même à l'air libre*, toutes les productions du règne organique, telles que la viande, l'urine, la gélatine, les produits végétaux, etc. La bière n'aigrit pas par l'addition d'un millième de bichromate. Après trois mois d'immersion dans une solution aqueuse de bichromate, j'en ai retiré 100 grammes de fibres musculaires que j'ai fait sécher. Cette substance avait l'aspect physique de la gutta-percha ; j'ai pu en frapper des médailles. Mais, contrairement à ce qui arrive dans la macération fuchsinée, les chiens refusent de manger cette viande.

« Je pense que le bichromate pourra rendre de grands services dans les embaumements, les préparations, injections et macérations anatomiques. »

Séance du 2 avril. — Triangles isopérimètres ayant un côté de longueur constante, etc. ; par M. Chasles.

— Sur un théorème relatif à la détente des vapeurs sans travail externe (suite); par M. G.-A. Hirn.

— Rapport sur un nouveau travail de M. Bertin, faisant suite à sa Note antérieure sur le roulis; par Dupuy de Lome, rapporteur.

— M. Stanislas Meunier lit un Mémoire très-important sur des « recherches expérimentales sur les sulfures naturels ». — Il résulte des expériences très-nombreuses de l'auteur que les sulfures naturels, mis en présence de dissolutions métalliques convenablement choisies, déterminent la réduction à l'état de liberté du métal dissous. Par exemple, un fragment de galène, ou sulfure de plomb, abandonné dans le nitrate d'argent, a donné en quarante-huit heures de très-élégantes végétations d'argent métallique. L'or, le mercure, le platine ont été également réduits. La galène peut être remplacée avec le même succès par les sulfures naturels de fer (pyrite, etc.), de cuivre, d'antimoine, de mercure, de zinc, et même par le monosulfure de sodium, si fréquent dans les eaux minérales. Pour agir avec celui-ci, il faut, à cause de son extrême solubilité, faire usage d'un mode opératoire spécial.

Les recherches dont il s'agit paraissent susceptibles de rendre compte de certaines *appréciations minéralogiques* fréquentes dans les filons métalliques. Ainsi, supposons qu'un filon de galène reçoive des infiltrations d'eau de mer toujours argentique, comme l'ont montré les analyses de MM. Malagutti et Durocher : tout l'argent de cette eau sera arrêté et concentré par le sulfure. On sait que l'argent natif existe dans un certain nombre de galènes, et l'on peut croire qu'il y a été introduit comme il vient d'être dit. De plus, il est évident que l'argent libre étant extrêmement divisé, se trouve placé dans les conditions les plus favorables à la sulfuration. Les expériences de l'auteur expliquent également la présence du soufre libre dans beaucoup de galènes dites alors *sursulfurées*. Des réactions de même genre peuvent se produire dans les filons de pyrite et d'autres sulfures. L'or, amené à un état quelconque, s'y fixera et reproduira ainsi des associations minéralogiques analogues à celles que l'on observe à la Gardette (Isère), en Transylvanie et ailleurs. L'argent de même s'y déposera pour s'y sulfurer ensuite, comme on le voit en Hongrie et au Pérou. M. Weddel a donné au Muséum un échantillon de pyrite de fer, recouverte d'une mince couche d'*argyrose* (argent sulfuré), et provenant de la province de Sicasica. Dans l'Altaï on rencontre l'argent natif en contact avec la blende, etc. Enfin, il est impossible de ne pas signaler le rôle, probablement si grand des eaux sulfurées iodiques, dans la production de certains minerais métallifères.

Beaucoup de veines d'argent peuvent leur être dues, spécialement lorsque le métal est associé à son propre sulfure, comme cela s'est produit dans nos expériences, et comme cela se voit naturellement, par exemple au Chili.

— M. le Préfet de Saône-et-Loire, croyant l'Académie associée à quelque fabrique de sulfure de carbone, sollicite un adoucissement dans les prix de vente, soit 25 pour 100 environ, de ce produit. Il sera répondu à ce représentant de l'autorité que, pour un préfet, il paraît peu au courant des choses de la science.

— M. le Directeur du Muséum d'histoire naturelle de Rouen informe l'Académie qu'un buste de T.-A. Pouchet, son ancien correspondant, doit être placé dans le Muséum de Rouen, dont il est le créateur et le fondateur, et que si elle veut souscrire, soit collectivement ou individuellement, elle fera preuve de bonne confraternité.

L'Académie répondra qu'elle n'a pas de fonds pour ces sortes de souscriptions.

— Nébuleuses nouvelles, découvertes et observées à l'Observatoire de Marseille; par M. E. Stephan.

— Sur l'approximation d'une classe de transcendantes qui comprennent, comme cas particulier, les intégrales hyperelliptiques; par M. Laguerre.

— Sur le paraboloïde des huit droites; par A. Mannheim.

— Sur la théorie des machines frigorifiques; par A. Terquem.

— Recherches sur la réflexion métallique des rayons calorifiques obscurs et polarisés. — Note de M. Mouton, présentée par M. Desains.

— Sur le sulfure de manganèse; Note de MM. Ph. de Clermont et H. Guiot. — D'après ces chimistes, il existe deux sulfures de manganèse : le rose et le vert. Le premier est amorphe, le second est cristallisé. Le sulfure vert serait anhydre, tandis que le rose est un hydrate avec 9 pour 100 d'eau. Le sulfure rose, en perdant son eau de composition, devient vert. Plusieurs chimistes se sont occupés de ces deux sulfures très-curieux, Muck et Geuther, entre autres; l'étude qu'ils ont faite de ces corps ne serait pas exacte en tous points, d'après MM. Clermont et Guiot.

— M. R. Radziszewski fait une courte réponse à M. Chevreul. A l'occasion de mon travail, dit-il, l'illustre chimiste a rappelé ses travaux sur l'oxydation des corps organiques en solution alcaline, travaux qui prouvent jusqu'à l'évidence que l'alcalinité des liquides accélère, en général, l'absorption de l'oxygène gazeux. Je suis le premier à reconnaître l'importance de ces résultats; mais je ferai remarquer que, pour ce qui me concerne, je me suis occupé d'un sujet différent, savoir des conditions dans lesquelles le phénomène de la phosphorescence se produit. Pour préciser ces *conditions spéciales*, j'ai dit, en résumant mon travail, que la lenteur de la réaction est *ici* une condition essentielle. Voici les faits que je puis invoquer à l'appui de cette proposition :

1° Le tannin, l'acide gallique, l'acide pyrogallique, etc., qui, en solution alcaline, s'oxydent rapidement aux dépens de l'oxygène de l'air, ne sont nullement phosphorescents.

2° L'hydrofurfuramide, qui est peu stable en solution alcaline et se décompose rapidement, n'est pas phosphorescente non plus; tandis que son isomère, la furfurine, qui est beaucoup plus stable, possède la propriété de luire dans l'obscurité.

3° Les aldéhydes ordinaires qui, en général, s'oxydent rapidement, ne sont pas phosphorescentes, tandis que les aldéhydes polymérisées, qui se conservent mieux, possèdent cette propriété.

4° De tous les corps organiques phosphorescents étudiés jusqu'à présent par moi (et j'en ai découvert déjà une trentaine), c'est la lophine qui luit le plus fortement. Or, pour décomposer et oxyder 14 grammes de lophine, dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en présence de 80 grammes de potasse caustique dissous dans l'alcool et à la température de 65 degrés centigrades, il faut quinze jours. La quantité d'oxygène de l'air absorbée pendant ces quinze jours de phosphorescence est de 2gr.2.

Je crois que ces exemples, dont je pourrais facilement augmenter le nombre, m'autorisent

à soutenir ma thèse, que la lenteur de la réaction est ici (c'est-à-dire, autant qu'il s'agit de la phosphorescence) une condition essentielle.

— Deux cas d'anévrisme du pli du coude, traités avec succès par la ligature antiseptique de Catgut. Note de M. J. Boeckel, présentée par M. C. Sedillot.

— Sur quelques fécondations anormales chez l'étoile de mer ; par M. H. Fol.

— Sur la répartition de l'acide carbonique du sang entre les globules rouges et le sérum. Note de M. L. Fredericq, présentée par M. Lacaze-Duthiers. — On admet généralement que tout ou presque tout l'acide carbonique retenu dans le sang se trouve dans le sérum (ou le plasma) à l'état de combinaison ou de dissolution. C'est une erreur. L'auteur a trouvé que les globules rouges du sang veineux de cheval sont capables d'absorber une quantité notable d'acide carbonique, mais toujours moindre que celle que prend un égal volume de sérum ; 100 centimètres cubes de sang donnent à l'analyse, par la pompe à mercure, de 6 à 10 centimètres cubes d'acide carbonique de moins que 100 centimètres cubes de serum. Ainsi, 100 centimètres cubes de sang veineux de cheval ont donné $46^{cc},8$ d'acide carbonique, tandis que la même quantité de sérun a donné 51 centimètres cubes.

En admettant que le sang de cheval renferme en volume 3 de globules humides pour 7 de serum, on trouve que les globules rouges de ces deux échantillons de sang contiennent moitié moins d'acide carbonique que n'en contient un égal volume de sérum.

— Du rôle des stomates et de la respiration cuticulaire; par M. A. Barthélemy.

— Observation d'éclairs en boule se formant et éclatant sans bruit au-dessus d'une couche de nuages; par M. Ed. Blanc.

— Séance levée à quatre heures.

Séance du 9 avril. — Sur la possibilité de déduire d'une seule des lois de Kepler le principe de l'attraction ; par M. J. Bertrand.

— Quelques-unes des données fondamentales de la thermo-chimie ; par M. Berthelot. — L'auteur s'occupe, dans ce nouveau Mémoire, de la chaleur de formation de l'acide sulfureux et des composés que le brome et l'iode forment, tant avec l'hydrogène qu'avec l'oxygène.

— Sur un théorème relatif à la détente des vapeurs sans travail externe (suite); par M. J.-A. Hirn.

— Rapports morphologiques entre les *anthéridies* et les *sporules* développées dans la ramification verticillée d'une forme particulière du *batrachospermum moniliforme*. — Note de M. S. Sirodot.

— Substitution de la chlorophylle aux sels de cuivre, employés ordinairement dans la préparation et la conservation des fruits et des légumes verts; par M. A. Guillemare. — « Quand on veut conserver des légumes par le procédé Appert, on les soumet à deux opérations distinctes. Dans la première, dite *blanchissage*, on immerge, pendant cinq minutes environ, le produit dans de l'eau bouillante; puis on le plonge brusquement dans de l'eau froide. Dans la seconde, dite *ébullition*, on introduit dans des flacons en verre, et mieux encore dans des boîtes de fer-blanc, le légume blanchi comme nous venons de le dire, et on le soumet à l'action de l'eau portée à une température moyenne de 110 degrés. Or cette température détruit la chlorophylle du légume et dénature son aspect. Il est vrai que l'on y remédie partiellement en ajoutant, à l'eau du blanchissage, du sulfate de cuivre.

La Communication que j'ai l'honneur de faire à l'Académie, en mon nom et en celui de mon collaborateur, M. F. Lecourt, a pour but d'établir que les sels de cuivre peuvent être remplacés avantageusement, à tous égards, et en particulier au point de vue de la coloration, par l'emploi exclusif de la chlorophylle extraite des végétaux alimentaires. Cette substitution s'appuie sur des faits observés depuis quatre ans et que je puis résumer comme il suit :

1° La chlorophylle du légume disparaît par l'ébullition, d'une façon d'autant plus rapide et plus complète qu'elle s'y trouve en plus faible quantité.

2° La fibre végétale du légume, la matière féculente qu'elle renferme, mises pendant le blanchissage en contact avec de la chlorophylle solubilisée, s'en sature vers 100 degrés.

3° Les légumes à demi ou complétement saturés de chlorophylle, pendant l'opération du

blanchissage, conservent et retiennent désormais, pendant l'ébullition, cette belle matière verte.

Ces faits une fois constatés, voici la marche que nous avons adoptée pour en faire l'application à la question actuelle. Nous traitons des épinards, ou bien encore le feuillage de légumineuses, par des lessives de soude caustique. La liqueur ainsi obtenue nous donne, avec l'alun ordinaire, une laque de chlorophylle, que nous lavons soigneusement, afin de la débarasser du sulfate de soude. Pour solubiliser cette laque, nous avons recours aux phosphates alcalins et alcalino-terreux. Nous obtenons ainsi un composé soluble, assez instable, dans lequel entrent de la chlorophylle, de l'alumine et de la soude phosphatée. Cette liqueur est ajoutée au blanchissage : elle cède sa chlorophylle au légume, qui en retient d'autant plus que le contact est prolongé. La mise en boîtes et l'ébullition se continuent de la façon ordinaire. »

— Sur la présence du zinc dans le corps des animaux et dans les végétaux; par MM. G. Lechartier et F. Bellamy. — De nombreuses expériences ont mis en évidence la présence du cuivre dans les animaux et dans les végétaux. Les recherches de MM. Lechartier et Bellamy prouvent que ce fait doit être étendu au zinc, comme pouvaient le faire présumer, du reste, les résultats intéressants obtenus par M. Raulin dans la culture des mucédinées sur un sol artificiel.

Il est bien entendu que les auteurs ont pris leurs précautions et se sont assurés que le zinc qu'ils trouvaient ne provenait pas des réactifs, de l'eau distillée et des instruments dont ils se servaient. La quantité de zinc qu'ils ont trouvée en opérant sur 1 kilogramme de matière n'a jamais été moindre de 2 à 3 centigrammes. La présence de ce métal n'est pas un cas particulier, mais presque général.

« En résumé, disent-ils, nous sommes conduits par nos expériences aux résultats suivants : Dans le foie de l'homme et, par suite, dans le reste de son organisme, il existe du zinc. Ce fait n'est pas accidentel, attendu que le même métal se retrouve dans le foie de veau, dans la chair du bœuf, dans les œufs de poule et dans les graines de blé, d'orge, de maïs, de haricot et de vesce d'hiver.

Ces faits ont-ils une généralité complète et s'appliquent-ils à tous les terrains? C'est une question qui sera l'objet d'un travail spécial.

Quoi qu'il en soit, les faits précédents ont déjà une grande importance, même au point de vue des recherches toxicologiques; et il ne suffirait plus de reconnaître la présence de très-petites quantités de zinc, soit dans le foie d'un homme, soit dans les matières contenues dans son estomac ou dans ses intestins pour conclure à un empoisonnement. »

— Découverte d'un port gallo-romain et d'un port gaulois, datés par l'étude des couches de vase, dans le voisinage de Saint-Nazaire; par M. Al. Bertrand.

— Sur le système nerveux colonial de la *Bowerbankia imbricata*; par M. L. Joliet.

— Reconstitution du vignoble français par le sulfocarbonate de potassium; par M. P. Mouillefert.

— Résultats obtenus dans le traitement des vignes phylloxérées par les sulfocarbonates alcalins, appliqués au moyen du pal distributeur; par M. F. Gueyraud.

— Nouveau mode de fabrication des sulfures, des carbonates et des sulfocarbonates alcalins; par M. C. Vincent.

La préparation des sulfures alcalins en grande quantité par les procédés ordinaires est, comme on le sait, longue et coûteuse, soit qu'on opère la réduction des sulfates alcalins par le charbon à haute température, soit qu'on traite les solutions alcalines caustiques par l'acide sulfhydrique.

La première méthode donne difficilement des produits d'une pureté convenable, en raison de l'action corrosive qu'exercent les sulfures alcalins fondus sur les briques des fours dans lesquels on opère. Quant à la seconde méthode, elle est longue et très-onéreuse industriellement.

Ayant eu l'occasion de voir préparer des quantités considérables de sulfure de baryum, par la réduction du sulfate de baryte par le charbon, directement, sur la sole de fours à réverbère chauffés par les flammes réductrices de l'oxyde de carbone, j'ai été frappé de la simplicité de l'opération, et j'ai cherché à utiliser le sulfure de baryum à la préparation des sulfures alcalins, si difficiles à obtenir; l'expérience a pleinement confirmé mes espérances.

Si l'on fait dissoudre un équivalent de sulfate de potasse dans l'eau à la température de l'ébullition, et si l'on fait tomber peu à peu, dans le liquide agité et bouillant, du sulfure de baryum en quantité convenable pour y mettre un équivalent de sulfure réel, on obtient une liqueur contenant un équivalent de sulfure de potassium, tandis que le sulfate de baryte formé se précipite et peut être séparé par simple filtration. Si les dosages ont été rigoureusement faits, la liqueur ne renferme ni sulfure de baryum ni sulfate de potasse. En prenant le liquide ainsi obtenu, à la place d'eau, pour dissoudre une nouvelle quantité de sulfate de potasse, on peut ainsi, par une nouvelle addition de sulfure de baryum, obtenir une solution plus concentrée de sulfure de potassium.

Ces lessives de sulfure de potassium, étant traitées par l'acide carbonique, donnent du carbonate de potasse qui reste en dissolution, le soufre se trouvant éliminé à l'état d'acide sulfhydrique qui se dégage. Par une évaporation à sec de la liqueur carbonatée, on obtient du carbonate de potasse.

On peut donc ainsi préparer facilement le carbonate de potasse au moyen du sulfate, sans avoir recours au procédé de Leblanc, si délicat pour la potasse, et dont le rendement dans ce cas est bien moins considérable.

Cette nouvelle méthode trouve son application économique dans les distilleries de betteraves fabriquant et raffinant le salin. Le sulfate de potasse obtenu par le raffinage peut être ainsi facilement transformé en sulfure, par l'action du sulfure de baryum, et l'acide carbonique produit par la fermentation des jus sucrés sert, sans dépense, à traiter les lessives de sulfure de potassium pour les changer en carbonate de potasse.

Le sulfure de potassium étant, dès lors, obtenu d'une façon certaine et économique, j'ai pensé à l'utiliser pour la fabrication du sulfocarbonate de potasse, dont le prix est jusqu'ici élevé. Il m'a suffi d'agiter en vase clos, selon le procédé de M. Dumas, avec du sulfure de carbone, la solution de sulfure de potassium obtenue comme je viens de l'exposer, convenablement concentrée, et de chauffer le mélange vers 50 degrés, pour obtenir du sulfocarbonate de potasse renfermant 15 pour 100 de sulfure de carbone.

Des expériences, faites avec les produits industriels, ont démontré que le sulfocarbonate de potasse renfermant 15 pour 100 de sulfure de carbone pouvait, même avec le prix excessif et anormal du sulfure de carbone, être livré à la viticulture au prix de 50 francs les 100 kilogrammes.

Une grande usine du Nord, qui a compris toute l'importance de cette fabrication du sulfocarbonate de potasse, vient de disposer un matériel convenable pour préparer ce produit par le procédé que je viens d'exposer; et elle est, dès maintenant, en mesure de livrer, à raison de 50 francs les 100 kilogrammes, telle quantité de sulfocarbonate de potasse, à 15 pour 100 de sulfure de carbone, que la viticulture demandera. Ce prix sera abaissé d'une façon très-notable lorsque, pour une production importante, l'usine fabriquera le sulfure de carbone, comme elle a l'intention de le faire.

Je crois donc que la nouvelle méthode de fabrication des sulfures alcalins, et en particulier du sulfure de potassium, intéresse non-seulement l'industrie de la potasse de betteraves, en permettant la transformation complète et économique du sulfate de potasse en carbonate, mais aussi la viticulture, à laquelle l'industrie livrera le sulfocarbonate de potasse à un prix que les procédés jusqu'ici mis en œuvre n'ont pas permis d'atteindre.

— M. A. Haller adresse une seconde Note relative à l'action de la chlorhydrine chromique sur l'anthracène.

— M. E. Maumené prie l'Académie de vouloir bien soumettre à l'examen d'une Commission ses Notes « sur un élément nouveau de la détermination des chimi-calories ».

Comment se fait-il que M. Maumené, qui a pu tant de fois se convaincre du mauvais vouloir de l'Académie à son égard, continue à adresser des demandes à cette même Académie?

— Le Secrétaire perpétuel de l'Académie signale plusieurs livres et brochures importants déposés sur le bureau; entre autres l'*Année scientifique*, de M. L. Figuier, arrivée à sa vingtième année et dont le succès est aussi vif qu'à son début.

— Liste de trente nébuleuses nouvelles, découvertes et observées à l'Observatoire de Marseille; par M. Stephan.

— Sur les premiers phénomènes du développement de l'Oursin; par M. A. Giard.

— Sur une modification à apporter dans l'emploi de l'électricité considéré comme agent de dépôts galvaniques et de décompositions chimiques; par M. Arn. Thénard.

— Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables; par M. L. Troost. — Par une méthode nouvelle et qu'il décrit, l'auteur conclut que l'hydrate de chloral peut, contrairement à l'opinion de M. Naumann, exister à l'état de vapeur à 78 et à 100 degrés, et par suite son équivalent en volumes correspond à 8 volumes.

La même méthode générale sera appliquée à l'étude des vapeurs fournies par un grand nombre de composés, et en particulier par les sels ammoniacaux.

— M. Deville fait suivre la Note de M. Troost de l'historique suivant que, malgré sa longueur pour un compte-rendu, nous croyons devoir publier *in extenso*, et qui vient témoigner de la grande importance du Mémoire de M. Troost :

Lorsque Gay-Lussac et Thenard ont publié leurs analyses organiques, et particulièrement l'analyse des acides, ils en ont exprimé les résultats en nombres qui représentent des centièmes de l'unité, sans avoir pu se prononcer sur les rapports qui pouvaient exister entre les nombres bruts et les équivalents des éléments de la matière organique.

Lorsque Berzélius analysa les combinaisons de ces matières organiques, et principalement les sels anhydres formés par les acides avec l'oxyde de plomb, il donna en même temps la méthode qui convient le mieux pour établir l'équivalent des matières organiques acides. Il fournit en même temps à la science un moyen de contrôle pour les analyses, contrôle qui a été si précieux pour la discussion des formules.

Lorsque M. Liebig appliqua l'analyse organique perfectionnée, telle que nous la pratiquons aujourd'hui, à l'étude des matières neutres, il ne put, comme Gay-Lussac et Thenard, que donner à la science les résultats bruts de ses déterminations, c'est-à-dire la composition en centièmes de ces matières neutres.

Enfin, lorsqu'il y a plus de quarante ans M. Dumas determina la densité de vapeur du chloral, il inventa une méthode, la seule qui existe encore aujourd'hui et permette de fixer l'équivalent des substances volatiles qui ne se combinent, comme le chloral, ni aux bases, ni aux acides. Il trouva en même temps un procédé de contrôle qui permît de rectifier bien des formules inexactes ou compliquéés attribuées alors aux matières neutres.

Mais, en même temps, M. Dumas prit la densité de vapeur du chloral hydraté, il en publia les résultats, sans commentaires et sans hypothèses. Il la trouva composée de 4 volumes de chloral et de 4 volumes de vapeur d'eau, sans condensation, en conformité avec la grande loi des volumes de Gay-Lussac. Il admit donc implicitement que l'hydrate de chloral, la première matière de ce genre, représente 8 volumes de vapeur.

Depuis, l'attention des chimistes fut, je ne sais pourquoi, exclusivement portée sur les matières organiques représentant 4 volumes de vapeur. On se pressa de généraliser et l'on admit que toute substance volatile, quelle qu'elle fût, ne pouvait représenter que 2 volumes quand elle est simple, ou 4 volumes de vapeur quand elle est composée.

Il est vrai qu'alors comme aujourd'hui, pour beaucoup de chimistes, l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, et peut-être d'autres encore, qui se combinent avec des volumes doubles ou sextuples d'hydrogène, étaient considérés comme représentant 1 volume de vapeur. C'était gênant : on doubla leurs équivalents, on admit encore que leurs densités de vapeur étaient ou mal prises ou susceptibles de se modifier par l'action des températures élevées, ce qui ne se vérifia pas, et l'on passa outre.

Quant aux corps qui représentent 8 volumes de vapeur, comme le sel ammoniac, le cyanhydrate d'ammoniaque, en général les sels volatils, on s'en tira encore, en supposant qu'ils étaient dissociés au moment où l'on en déterminait la densité de vapeur.

J'eus beau me récrier sur la différence essentielle qui existe entre la décomposition des corps et leur dissociation, laquelle n'est qu'une décomposition partielle et continue, comme celle de la vapeur d'eau : il s'établit dans la science une idée arrêtée, méprisant les opinions et surtout, ce qui est grave, les faits qui la contredisent, idée d'après laquelle toute matière volatile ne peut représenter que 2 ou 4 volumes de vapeur, sans plus ni moins.

C'était là une hypothèse pure et simple, minée par les faits, les raisonnements de toute sorte, mais qu'on admit comme une loi, en faisant une sorte de cercle vicieux. On appela *densité de vapeur normale* toute densité qui conduit à 2 ou 4 volumes, et aujourd'hui on appelle *densité anomale* toute densité qui correspond à 8 volumes. La règle (νόμος ou *norma*) s'est donc établie on ne sait comment et s'est substituée dans l'esprit d'un grand nombre à une hypothèse dont on a oublié le peu de valeur scientifique.

Il y a bien des cas où les corps se dissocient réellement, comme le perchlorure de phosphore, et les belles expériences de M. Cahours permettent aujourd'hui de déduire toutes les tensions de dissociation de cette substance. Mais il faut se rappeler qu'un phénomène physique seul peut permettre dans la plupart des cas de déterminer si une vapeur, à une température donnée, peut être considérée comme une combinaison de deux éléments ou un simple mélange des mêmes éléments. Ce sont des considérations de ce genre qui ont guidé M. Bonstetten, par la constation des raies d'absorption, M. Berthelot, par ses déterminations de chaleur de combinaison ou de dissolution, dans l'analyse de phénomènes du même ordre qui se passent dans les liquides au lieu de se passer dans les vapeurs, comme ceux dont je m'occupe en ce moment.

Eh bien! M. Troost, dans ce beau travail, donne une méthode nouvelle fondée sur une propriété physique inexploitée pour arriver à la connaissance de ce qu'il y a de plus intime dans l'état de la vapeur, à savoir

si elle est un mélange ou une combinaison, et je constate ici avec un grand bonheur que ses résultats d nnent raison d'une manière éclatante à la méthode expérimentale et à la sagesse des conclusions de M. Dumas.

— Sur l'oxydation des sulfures métalliques; par MM. Ph. de Clermont et H. Guiot. — Certains sulfures, comme ceux de manganèse, de fer, de nickel surtout, obtenus par précipitation avec le sulfhydrate d'ammoniaque, ont une tendance très-forte à se décomposer encore humides lorsqu'on les presse entre les doigts. La température s'élève graduellement jusqu'à 50 degrés pour 10 grammes de matière environ, et il y a oxydation et production de vapeur d'eau.

— Décomposition des substances organiques liquides par l'étincelle électrique, avec production des carbures d'hydrogène fondamentaux ; par M. P. Truchot.

— Sur l'existence de filons de bitume dans le granite des environs de Clermont-Ferrand; par M. A. Julien.

— Nouvelles expériences sur l'action toxique attribuée au cuivre et aux substances contenant du cuivre en combinaison; par M. Galippe, présentée par M. Vulpian. — Pour répondre à la protestation du docteur Bergeron, rappelant combien le vert-de-gris était toxique et le danger qu'il faisait courir aux plus petites doses, le docteur Galippe s'en est administré à lui-même.

« Depuis plus d'un mois je fais usage de mets (viandes, poissons, légumes, etc.) préparés dans des vases de cuivre avec ou sans vinaigre ; ces mets sont consommés immédiatement ou vingt-quatre ou trente-six heures après leur préparation. Dans ce dernier cas, lorsque les aliments dans la confection desquels entre du vinaigre ont séjourné pendant vingt quatre heures dans un vase de cuivre, ils sont recouverts, principalement sur les bords, d'une matière verte, complexe et mal définie, appelée improprement *vert-de-gris*, dans laquelle les corps gras colorés en vert dominent; de tels aliments, consommés froids ou chauds, en ayant soin de ne pas rejeter les composés cuivriques dont nous avons parlé, n'ont produit sur nous aucun symptôme particulier. Craignant d'avoir une immunité individuelle, nous avons répété cette expérience sur les personnes qui nous entourent et qui s'y sont spontanément prêtées après avoir assisté à nos premiers essais.

Les résultats ont été les mêmes. »

Séance du 16 avril. — Sur un problème de mécanique; par M. J. Bertrand.

— Sur une tache solaire apparue le 15 avril 1877 ; par M. J. Janssen. — « J'ai l'honneur de présenter à l'Académie deux photographies solaires obtenues à l'observatoire de Meudon, et qui présentent un intérêt particulier. Ces photographies montrent qu'une tache solaire très-importante s'est formée sur le soleil du 14 au 15 avril.

« En effet, dans la photographie du 14 (vers huit heures du matin, temps moyen de Paris), la surface solaire est absolument exempte de taches. Or, sur cette photographie, le diamètre du disque est de trente centimètres, et les granulations de la surface sont d'une telle netteté qu'un noyau de tache, n'eût-il que une à deux secondes de diamètre, y serait aisément perceptible. Mais la photographie du jour suivant, dimanche 15, à la même heure, présente dans l'hémisphère sud, près de la ligne des pôles, un peu à l'occident et dans la région élective, en un mot, près du centre du disque, un espace de près de deux minutes de diamètre couvert de taches. Les plus considérables de ces taches présentent des noyaux de quinze et vingt secondes de diamètre avec de larges pénombres de figures très-tourmentées.

« Mon objet n'est pas de décrire ces taches : je ne m'occupe ici que de l'importance du phénomène qui s'est produit d'une manière aussi subite. Il est de l'ordre des grands phénomènes de taches que nous présente le soleil à l'époque d'un maximum, et il montre qu'on ne s'était pas fait jusqu'ici une idée exacte de l'état de la surface photosphérique quand l'astre est dans une période de minimum. On admet généralement que la photosphère est alors dans une sorte de repos, et que la rareté des taches est due à cette absence d'activité. Des faits déjà nombreux et qui viennent de recevoir du remarquable phénomène de dimanche dernier une confirmation et une extension considérables, montrent que ces idées sont inexactes. Nous sommes conduits à admettre que si ces périodes de taches sont rares, c'est qu'il y

a alors une tendance très-marquée à la dissolution, à la disparition des phénomènes dès leur naissance.

« Quant au phénomène du 15 avril, nous croyons pouvoir lui prédire une prompte extinction : la configuration va changer rapidement, les noyaux se segmenteront pour disparaître peu après. »

— Recherches sur l'acide iodique; par M. Berthelot. — Je vais exposer, dit l'éminent chimiste, les résultats que j'ai obtenus en faisant agir l'iode sur la potasse, condition dans laquelle on observe les formations de l'acide hypoiodeux et de l'acide iodique; j'examinerai ensuite la réaction de l'acide iodique sur l'eau et sur les alcalis; enfin, je comparerai la formation thermique des sels oxygénés qui dérivent du chlore, du brome et de l'iode, en tâchant d'en déduire des données nouvelles pour la mécanique moléculaire.

— Sur la théorie des plaques élastiques planes; par M. Kirchhoff. — Réclamation et observations au sujet d'un mémoire de M. Maurice Levy sur la théorie des plaques élastiques.

— Détermination des différences de longitudes entre Paris et Marseille, et entre Alger et Marseille; Mémoire de MM. Loewy et Stephan.

— Nouvelles expériences sur l'origine et la nature de la fièvre typhoïde; par M. J. Guerin. (Voir la première communication du numéro d'avril, 441).

« Aux expériences qui précèdent, j'ajouterai les observations qui suivent, destinées tout à la fois à leur servir de complément et à donner la signification ultime des unes et des autres.

« Au début de la fièvre typhoïde, on remarque généralement quatre phénomènes qui sont univoques, à savoir : 1° une *constipation partielle* ordinairement suivie de diarrhée; 2° le *gargouillement iliaque*; 3° le *météorisme intestinal*; 4° la *fétidité* exceptionnelle des matières et des gaz excrétés. Ces quatre phénomènes, interprétés comme ils doivent l'être, sont l'expression d'un double travail qui s'exécute au siége matériel reconnu de la maladie : la *fermentation stercorale*, laquelle donne lieu à l'*intoxication stercorale*, c'est-à-dire à la formation et à la dissémination du principe toxique de la maladie; la stagnation des matières anciennes dans le gros intestin, la rétention des matières nouvelles à la fin de l'intestin grêle — dont j'indiquerai ultérieurement le mécanisme, mais dont le gargouillement établit le fait, — ce *gargouillement*, expression tout à la fois de la présence et du mélange de matières liquides et gazeuses, le *météorisme*, témoignage d'un développement insolite de gaz, enfin, la *fétidité putride* des matières et des gaz expulsés ne sauraient avoir d'autre signification.

Cette interprétation, mise en présence des altérations anatomiques, qui depuis plus d'un demi-siècle ont été considérées comme l'origine et le caractère spécifique de la fièvre typhoïde semblerait se concilier difficilement avec ces altérations et les doctrines qui en découlent; mais on se croit en droit de l'affimer dès aujourd'hui : tous les symptômes et toutes les altérations anatomiques propres à la fièvre typhoïde, loin d'être en opposition avec l'étiologie de l'*intoxication stercorale*, n'en seront que la plus éclatante confirmation.

« Cette démonstration sera l'objet d'une troisième et dernière communication. »

— Sur la divisibilité de la lumière électrique (*deuxième communication*); par MM. L. Denayrouze et Jablochkoff. — En résumé, les résultats que M. Jablochkoff fait connaître aujourd'hui, et dont je ne crains pas de m'engager à fournir incessamment la démonstration pratique, sont les suivants : 1° divisibilité complète de la lumière électrique; 2° fixité absolue de cette lumière divisée; 3° possibilité de distribuer en toutes proportions et en tous points d'un lieu à éclairer les grandes, petites ou moyennes lumières; 4° suppression des charbons pour les petites et moyennes lumières.

— Découverte d'un port gallo-romain et d'un port gaulois près Saint-Nazaire: détermination de l'âge de couches à diverses hauteurs (deuxième Note); par M. Al. Bertrand.

« Ces données géographiques sont précieuses : la constatation d'un *port celtique* en ces contrées au v^e siècle avant notre ère; la preuve que les populations armoricaines, à cette date, se servaient encore, exclusivement ce semble, d'armes et d'ustensiles en pierre et en bronze, est un fait de grande conséquence historique. Ces découvertes, toutefois, pâlissent devant le dernier résultat des recherches de M. Kerviler, résultat d'une portée scientifique bien plus générale et bien plus haute.

Depuis plus de dix ans, les archéologues, les géologues et les anthropologistes demandent à l'étude des terrains bourbeux et des atterrissements littoraux un « chronomètre », selon l'expression de M. de Quatrefages, permettant de déterminer soit l'âge des dépôts eux-mêmes, soit la date des objets et des ossements humains recueillis à diverses hauteurs. La solution de ce problème conduirait, en effet, à des résultats importants. Nous apprendrions ainsi d'une manière certaine à combien de siècles en arrière remonte l'époque récente, c'est-à-dire l'âge du monde tel qu'il se présente à nous, avec ses vallées creusées, et ses cours d'eau renfermés dans leur lit définitif. Nous saurions à quel moment précis, ou, au moins, dans quel centenaire la pierre polie, le bronze, le fer ont fait leur apparition dans nos contrées; quelles races d'hommes et d'animaux vivaient à l'époque de chacune de ces révolutions industrielles. Jusqu'ici les recherches des savants, dans cette voie, n'avaient pas été couronnées de succès. Leurs calculs, de leur aveu même, donnent des chiffres d'une exactitude relative, non absolue; leurs conclusions sont contradictoires et varient dans la proportion énorme de *un* à *dix*. M. de Quatrefages, dans son beau livre sur l'*Espèce humaine*, a consacré tout un chapitre XII du livre III à l'exposé des tentatives infructueuses faites dans ce sens par des savants, d'ailleurs d'un grand mérite. M. Kerviler a été plus heureux que ses devanciers. Un de ces hasards qui arrivent uniquement aux esprits d'élite l'a placé en face d'une paroi de vase de 8 mètres de profondeur, exfoliée par les pluies de cet hiver uniformément en une série de lamelles de 3 millimètres d'épaisseur en moyenne. L'examen de ces minces couches lui a démontré que chacune d'elles représentait les apports divers de la Loire et du Brivet, dans l'anse de Penhouët, durant l'espace d'une année. Les couches, en effet, se composent invariablement de trois parties superposées dans un ordre régulier : une partie végétale, une partie glaiseuse, une partie sableuse, représentant, sans doute possible, l'automne, c'est-à-dire la chute des feuilles, le printemps et l'été, saisons où les eaux calmes déposent surtout de la glaise, les orages de l'hiver avec les flots chargés de sable arraché aux rives. Le nombre de ces couches indique donc, entre deux points donnés, le nombre d'années écoulées, comme on compte l'âge d'un arbre par le nombre de ses anneaux concentriques. Il n'y a plus là rien d'hypothétique, rien de laissé au hasard : il y a un fait matériel à constater avec rigueur. M. Kerviler a déterminé ainsi l'âge de la couche romaine dont nous avons parlé plus haut. La date s'est trouvée conforme aux données de l'histoire : la fin du IIIe siècle de notre ère (de 280 à 300). Les épées de bronze découvertes 2 mètres plus bas remonteraient à l'an 450 environ avant notre ère; mais ce n'est pas tout : de nombreux sondages permettent, en outre, à M. Kerviler d'annoncer que les couches inférieures au dépôt d'armes de bronze, jusqu'à une profondeur de *vingt* mètres, c'est-à-dire jusqu'au lit de cailloux qui repose sur le granite, se comportent sensiblement comme les couches supérieures. Le commencement de l'époque récente ou actuelle se trouverait ainsi fixé à huit mille ans, soit six mille ans avant l'ère chrétienne.

M. le Ministre de l'instruction publique, sur ma demande, a bien voulu mettre à la disposition de M. Kerviler les moyens nécessaires pour creuser un puits de mine qui permît d'examiner dans leur constitution intime les couches de vase les plus profondes, aussi bien que les plus élevées. Le problème de l'origine de l'époque récente va donc sortir du domaine des hypothèses. La réalité scientifique va remplacer les conjectures.

— Le phylloxera dans le département de la Gironde (deuxième Note); par M. Azam.

— Sur l'ozène. Note de M. Ch. Brame. — Voici le traitement suivi par l'auteur dans le cas le plus grave :

« *Troisième observation.* — Ici l'ozène est double; l'odeur est infecte au dernier degré. Cet état de choses remonte à quatre années. L'ozène était constitué par des ulcères de la pituitaire et n'avait aucune origine syphilitique. On a eu recours, en commençant et tout d'abord, à un traitement général ainsi constitué : pastilles de phosphate ferreux, vin de quinquina, bière, viande crue.

Traitement local : scarification derrière les oreilles, répétées trois fois. Tantôt on emploie successivement du chlorure ferrique, dissous dans l'alcool à 96° centésimaux, du phénate sodique, du nitrate argentique dissous dans l'eau, du tannin dissous dans l'alcool à 96 degrés; tantôt de l'iodure argentique avec du phénate iodique et du tannin ; tantôt du chlorure ferrique et du tannin; vers la fin du traitement, du tannin seul ou iodé, ou du chlorure ferrique isolé.

— M. le Directeur de l'École d'agriculture de Montpellier sollicite l'envoi de 500 kilogrammes de sulfo-carbonate de potasse. Décidément, M. Dumas a mis l'Académie dans une bien fausse position, et la voici avec une spécialité sur les bras de la force du *phénol-Bobeuf.* On sait que c'est à M. Dumas que l'Académie doit le fameux rapport (prix Montyon) que feu Bobœuf a tant exploité, et que ses successeurs ne laisseront pas non plus dans l'oubli.

— Observation d'une nouvelle comète à Marseille; par M. Borrelly.

— Recherche de la loi que doit suivre une force centrale pour que la trajectoire qu'elle détermine soit toujours une conique ; par M. G. Darboux.

— Sur les lois de réciprocité dans la théorie des résidus de puissance. Note de M. P. Pepin, présentée par M. Puiseux.

— Sur les rayons de courbure des podaires successives d'une courbe plane ; par M. B. Niewenglowski.

— Du roulis en eau calme ; par M. Bourgois.

— Sur l'état des sels dans les dissolutions ; par M. D. Gernez.

— Sur une nouvelle série de sels acides ; par M. A. Villiers. — On sait que l'acide acétique, bien que monobasique, peut former avec la potasse et la soude des sels acides. C'est ainsi que l'on connaît le *biacétate de potasse*, découvert par M. Thomson ; le *triacetate de soude*, découvert par M. Berthelot, et celui de potasse observé par M. Lescœur.

L'auteur de la présente Note a obtenu, à son tour, une série de sels acides formés par un acétate neutre, de l'acide acétique et de l'eau, et dont font partie les trois sels précédents. Ces sels présentent un certain intérêt : on y voit, en effet, l'acide acétique y jouer un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation à laquelle il peut se substituer par quantités équivalentes, et suivant des rapports assez nombreux.

— Transformation de l'acide pyrotartrique ordinaire en bromhydrate d'éthylène tribromé ; par M. E. Bourgoin.

Sur les propriétés de la résorcine. Note de M. L. Calderon. — C'est une étude complète de ce corps faite dans le laboratoire de M. Berthelot.

— Fleurs mâles des cordaïtes ; par M. B. Renault.

— Sur la flore calcifuge de l'Albe de Wurtemberg ; par M. Ch. Contejean.

— Recherches sur les troubles cardiaques qui déterminent les intermittences du pouls artériel dites *fausses intermittences;* par M. François Franck.

— Expériences démontrant que la septicité du sang putréfié ne tient pas à un ferment soluble ; par M. V. Feltz. — M. Feltz a pris du sang à un chien bien portant ; il l'a laissé putréfier à une température constante d'environ 40 degrés ; puis, après avoir reconnu par le microscope le caractère de septicité de ce sang, il en a injecté dans la veine crurale de trois chiens 2, 3 et 4 centimètres cubes. Sitôt injecté, le sang commence son action infectieuse, et les trois animaux succombent du 7e au 12e jour.

Ce même sang putréfié, dont la septicité ne saurait plus être mise en doute, est divisé en trois parties égales de 100 centimètres cubes, et M. Ritter est chargé d'en extraire les ferments solubles.

Une des portions de ce sang putréfié est traitée, par quatre fois son volume d'alcool à 75 degrés. Le précipité obtenu est desséché dans le vide. On en retire les principes solubles dans l'eau, et l'on reprécipite par l'alcool. Le précipité, desséché comme la première fois et repris par l'eau, fournit 7 centimètres cubes d'un liquide devant tenir en dissolution le ferment soluble. Or, ce liquide injecté dans la veine crurale d'un chien bien portant, ne produit aucun effet, et l'animal, observé pendant trois semaines, ne présente pas le moindre risque de maladie.

Les deux autres portions de sang, traitées de la même manière, mais avec de l'alcool à 80 degrés et à 98 degrés centésimaux, ne présentent pas plus que celui traité avec l'alcool à 75 degrés d'action infectieuse.

Conclusions. Il découle de ces expériences que le sang putréfié n'agit pas d'une manière sensible sur les organismes sains par les principes répondant aux caractères des ferments solubles que l'on peut en extraire. D'un autre côté, le sang putréfié, étant éminemment septique, on ne peut douter que la septicité ne dépende directement des ferments figurés ou des modifications que ceux-ci impriment au liquide initial.

— Sur l'hiver de 1877, à Paris ; par M. E. Renou.

— Sur l'orage du 4 avril 1877 ; par M. L. Godefroy.

— De l'intoxication par les sels de cuivre ; par M. E. Decaisne. — L'auteur rappelle son *Etude médicale sur les buveurs d'absinthe* exécutée en 1864, et où il a reconnu la pré-

sence dans les absinthes de qualité inférieure de sulfate de cuivre ajouté pour les colorer, ainsi que l'ont avoué sans difficulté lss distillateurs. Or, parmi les cent cinquante et quelques buveurs d'absinthe qu'il a pu étudier, il a reconnu, en dehors des effets de l'alcoolisme qu'il étudiait alors, les symptômes bien tranchés de l'intoxication par le cuivre.

Il croit donc devoir s'élever contre la tendance funeste qui consiste à présenter au public les sels de cuivre comme à peu près inoffensifs.

Il rappelle que les annales de la science en France et à l'étranger sont pleines de faits démontrant jusqu'à l'évidence l'intoxication, soit aiguë, soit lente, par les sels de cuivre.

Enfin, que la statistique de l'empoisonnement criminel en France, de 1851 à 1863, constate cent dix attentats à la vie humaine par le sulfate et l'acétate de cuivre, et assigne à ces deux substances le troisième rang parmi les nombreux poisons employés dans un but coupable.

— M. Eugène Robert adresse une Note sur la dislocation de la craie dans les environs de Sezanne.

— M. J. Bouchard adresse une Note sur les précautions prises par les tortues contre le froid, et sur les indications qu'elles pourraient fournir aux agriculteurs.

L'instinct des tortues les prévient sûrement, dans les saisons « moyennes », des abaissements de température devant amener, du jour au lendemain, le mercure du thermomètre dans les environs du zéro, et les avertit également, à la fin de l'automne, des rigueurs futures de l'hiver. Dans l'un et l'autre cas, elles prennent des précautions qui me paraissent en rapport avec le danger contre lequel elles ont à se prémunir ; depuis plusieurs années, j'ai pu assurer, d'après ces précautions, la sécurité de ma serre.

A la fin de l'automne, quand l'hiver doit être rigoureux, les tortues s'enterrent très-profondément, c'est-à-dire de manière à se cacher complétement. Si l'hiver doit être, au contraire, exceptionnellement doux, comme cette année, elles s'enfoncent à peine de quelques centimètres, juste pour protéger les ouvertures de leurs carapaces; en janvier, elles ont été jusqu'à se promener; puis, à l'approche des froids tardifs de février, elles se sont enfouies de nouveau.

Dans le courant du mois dernier, par une chaleur de 10 degrés, je voyais mes tortues s'enterrer ; dans la nuit, mon thermomètre tombait à 2 degrés *au-dessus* de zéro, et il grêlait à diverses reprises.

Le 1er courant, par une température qui faisait monter, *au soleil*, mon thermomètre à 40 degrés, mon « sujet » le plus sensible s'enterrait. Le lundi 2 courant, il gelait blanc à la campagne.

Le 4, toutes mes tortues s'enfouissent par une chaleur de 10 degrés : la nuit le thermomètre tombe à 4 degrés.

Le 5, dès deux heures de l'après-midi, le thermomètre marquant 20 degrés, au soleil, elles s'enfouissent; La nuit, le thermomètre tombe à 6 degrés ; il grêle dans la matinée.

Le 6, deux de mes tortues se promènent, puis reprennent la position souterraine que les autres n'ont pas quittée; le thermomètre tombe à 7 degrés dans la nuit.

7 degrés de chaleur me paraissent suffire à maintenir mes tortues en activité et au-dessus du sol, quand le temps est bien établi.

DISTRIBUTION DES PRIX A L'ACADÉMIE DES SCIENCES

(Extrait du compte-rendu officiel.)

Séance du 23 avril 1877.

La séance publique annuelle du lundi 23 avril 1877, présidée par M. le vice-amiral Pâris, a eu lieu aujourd'hui.

L'ordre des lectures était le suivant :

1° Proclamation des prix décernés pour 1876 et des sujets de prix proposés pour les années suivantes;

2° Éloge historique de MM. Alexandre et Adolphe Brongniart, membres de l'Académie, par M. J.-B. Dumas, secrétaire perpétuel.

Voici les prix décernés avec les noms des lauréats :

PRIX EXTRAORDINAIRES

Grand prix des Sciences mathématiques. — Déduire d'une discussion nouvelle, approfondie, des anciennes observations d'éclipses, la valeur de l'accélération séculaire apparente du moyen mouvement de la lune. Fixer les limites de l'exactitude que comporte cette détermination. La question est temporairement retirée du concours.

Grand prix des Sciences mathématiques. — Théorie des solutions singulières des équations aux dérivées partielles du premier ordre. — Le prix est décerné à M. G. Darboux.

Grand prix des sciences physiques. — Étude du mode de distribution des animaux marins du littoral de la France. — Le prix n'est pas décerné. Le concours est prorogé à l'année 1878.

Prix extraordinaire de 6,000 francs. — Sur l'application de la vapeur à la marine militaire. — Le prix est décerné à M. A. Ledieu.

MÉCANIQUE

Prix Poncelet. — Le prix est décerné à M. Kretz.

Prix Montyon, mécanique. — Le prix est décerné à M. Deprez.

Prix Plumey. — Le prix n'est pas décerné.

Prix Dalmont. — Le prix est décerné à M. Ribaucourt.

Prix Bordin. — Trouver le moyen de faire disparaître ou au moins d'atténuer sérieusement la gêne et les dangers que présentent les produits de la combustion sortant des cheminées sur les chemins de fer, sur les bâtiments à vapeur, ainsi que dans les villes à proximité des usines à feu. — Le prix n'est pas décerné. Le concours est prorogé à l'année 1878.

ASTRONOMIE

Prix Lalande. — Le prix est décerné à M. Palisa.

Prix Damoiseau. — Le concours est prorogé à l'année 1877.

PHYSIQUE

Prix Bordin. — Rechercher par de nouvelles expériences calorimétriques et par la discussion des observations antérieures quelle est la véritable température à la surface du Soleil. — Le prix n'est pas décerné. La question est retirée du concours. La commission accorde à M. Violle une récompense de 2,000 francs; à M. Crova et à M. Vicaire un encouragement de 1,000 francs.

STATISTIQUE

Prix Montyon, Statistique. — Le prix n'est pas décerné; des mentions honorables sont accordées à MM. Bertillon, Heuzé et G. Delaunay.

CHIMIE

Prix Jecker. — Le prix est décerné à M. Cloëz.

BOTANIQUE

Prix Barbier. — Le prix est décerné à M. Planchon. — La commission accorde à MM. Gallois et Hardy une récompense de 1,000 francs, et à M. Lamarre une récompense de 500 francs.

Prix Alhumbert. — Le prix n'est pas décerné. — Le concours est prorogé à l'année 1878.

Prix Desmazières. — Le prix est décerné à M. Ed. Bornet. — La commission accorde à M. Müntz un encouragement de 500 francs.

ANATOMIE ET ZOOLOGIE

Prix Savigny. — Le prix n'est pas décerné.

Prix Thore. — Le prix, porté à 500 francs, est décerné à M. E. Oustalet.

MÉDECINE ET CHIRURGIE

Prix Bréant. — Le prix n'est pas décerné. — La commission accorde un encouragement de 2,000 francs à M. Duboué et un encouragement de 1,000 francs à M. Stanski.

Prix Montyon, Médecine et Chirurgie. — La commission décerne trois prix à MM. Feltz et Ritter, à M. Paquelin et à M. Perrin. Elle accorde trois mentions honorables à MM. Mayençon et Bergeret, à M. Mayet et à M. A. Sanson, et cite honorablement dans le rapport MM. Farabeuf, Frank, Gayon, Badal, Baréty, Brochard, Jolly, Labbé et Coyne, Laveran, L. Leclerc, Pointcarré et Poncet.

Prix Godard. — Le prix n'est pas décerné.

PHYSIOLOGIE

Prix Montyon, Physiologie expérimentale. — Le prix est décerné à MM. Morat et Toussaint. La commission accorde à M. Mialhe une médaille de 500 francs.

PRIX GÉNÉRAUX

Prix Montyon, Arts insalubres. — Un prix de 2,500 francs est décerné à M. Melsens.

Prix Trémont. — Le prix est décerné à M. Charles André.

Prix Gegner. — Le prix est décerné à M. Gaugain.

Prix Cuvier. — Le prix est décerné à M. Fouqué.

Prix Delalande-Guérineau. — Le prix est partagé entre MM. Filhol et Vélain.

Prix Laplace. — Le prix est décerné à M. Henriot, sorti le premier, en 1876, de l'Ecole polytechnique et entré à l'École des Mines.

CORRESPONDANCE

23 avril 1877.

A Monsieur le docteur QUESNEVILLE, 12, *rue de Buci.*

Monsieur le Directeur,

M. Allaud, que je n'ai jamais nommé, me prend personnellement à *partie* (1) au sujet d'une Note parue dans votre excellent journal, au sujet de la teinture en noir d'aniline. Je vous avais adressé, de Rouen, dès le mois de décembre dernier, une rectification qui ne vous est sans doute pas parvenue, et que vous m'obligeriez de reproduire aujourd'hui.

M. Allaud prétend d'abord que le procédé de teinture en vases clos, breveté au nom de MM. Muller Pack et Jarowen, et dont il se dit l'inventeur, ne comporte pas d'aérage. Or, le brevet décrit ainsi le procédé : passage des cotons en protochlorure de fer, et exposition à l'air pendant *dix* heures : premier aérage. Puis on manœuvre les cotons ainsi mordancés en fer, pendant deux heures en vase clos, après les avoir imprégnés d'un mélange de chlorate de potasse et de sel d'aniline, 35 litres de liquide pour 30 kilogrammes de coton, ce qui laisse les filés presque secs : deuxième aérage.

Dans le brevet 68230, qu'il a pris en 1865, M. Allaud revendique la production du noir par l'action de la potasse caustique à chaud sur l'aniline dissoute dans l'acide muriatique (textuel).

Pour teindre on mordance les filés pendant cinq minutes dans une solution de bichromate de potasse à 20 grammes par litre, et on teint dans un bain contenant 200 grammes de sel marin par litre, additionnés de 20 grammes de noir d'aniline ; noir produit par la réaction de la potasse caustique à chaud sur l'aniline dissoute dans l'acide muriatique !

Comprenne qui pourra et pratique qui l'ose.

Cette réaction si originale de la potasse caustique à chaud sur l'acide muriatique et l'aniline en vue de produire du noir, est bien la propriété de M. Allaud. Mais elle n'a rien de commun avec la teinture en vert foncé (éméraldine) dans un bain contenant sels d'aniline et sels métalliques ou acides métalliques oxydants, puis transformation du vert en noir et fixation de ce dernier par le bichromate acide, procédé que j'ai breveté le premier et que M. Allaud indique *faussement* comme ayant été décrit dans son brevet de 1865, que je viens de résumer et que chacun peut lire.

Voilà une singulière manière, vous m'avouerez de pratiquer cette fière devise : *Suum cuique*, qu'arborait jadis M. Allaud.

Mais je n'ai pas à allonger de mes réflexions cette lettre et il ne me reste, Monsieur le directeur, qu'à vous remercier de votre hospitalité.

SAMUEL GRAWITZ.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS, 55, QUAI DES AUGUSTINS, A PARIS.

Le Soleil; par le Père A. SECCHI (S. J.), directeur de l'Observatoire du Collége romain, correspondant de l'Institut de France. — 2e édition, entièrement refondue.

PREMIÈRE ET SECONDE PARTIES. — 2 beaux volumes grand in-8°, avec atlas, 1875. — Prix pour les souscripteurs aux deux volumes : 30 francs.

On vend séparément : Ire PARTIE. 1 vol. in-8°, avec 150 figures dans le texte et un atlas comprenant 6 grandes planches gravées sur acier (I. *Spectre ordinaire du Soleil* et *Spectre d'absorption atmosphérique.* — II. *Spectre de diffraction*, d'après la photographie de M. Henry Draper. — III, IV, V et VI. *Spectre normal du Soleil*, d'après Angstrœm, et *Spectre normal du Soleil, partie ultra-violette*, par M. A. Cornu); 1875. — Prix : 18 francs.

IIe PARTIE. 1 vol. in-8°, avec nombreuses figures dans le texte et planches des *protubérances solaires* en chromolithographie. — Prix : 18 francs. — L'ouvrage est complet aujourd'hui.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1876, p. 1198.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

75564 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

// LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

426e Livraison. JUIN Année 1877

Avis aux Abonnés.

Ceux de nos abonnés qui ne feront pas acquitter le montant de leur abonnement de 20 francs d'ici le 15 juin, sont prévenus que l'on fera recevoir chez eux et que, pour la province, la traite qui leur sera présentée fin juin sera augmentée de 1 franc pour frais d'encaissement.

Dr QUESNEVILLE.

Ce 1er Juin 1877.

SOMMAIRE

Pages.

Revue de physique; par M. R. Radau.... 563
Thermo-actinomètres. — Action de la lumière sur les plantes. — La pourpre visuelle. — Nouvel Observatoire.... 563

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting.... 581
Sur une nouvelle synthèse de l'aldéhyde éthylsalicique; par M. Christian Gœtting. — Sur l'anthragallol; par M. C. Seuberlich. — Sur l'action de l'hydrogène naissant sur la thiobenzamide; par M. August Bernthsen. — Sur quelques composés contenus dans la créosote du goudron de hêtre; par MM. Ferd. Tiemann et Benno Mendelsohn. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde paroxybenzoïque; par MM. Tiemann et H. Herzfeld. — Sur la synthèse de la coumarine au moyen de l'aldéhyde salicylique; par les mêmes. — Sur quelques dérivés du phénanthrène; par M. Reinhard Struve. — Sur les produits de décomposition de l'éther succinylosuccinique; par M. F. Hermann.... 581

Étude sur la maladie charbonneuse; par MM. Pasteur et Joubert.... 586

Note sur l'influence d'une solution de potasse et d'une température élevée sur l'origine et le développement des microphytes; par M. H. Roberts.... 590

Note sur la manière dont se comporte l'urine alcalisée; par le professeur Tyndall.... 592

Au sujet du prix de 6,000 francs sur l'application de la vapeur à la marine militaire; par M. Emile Duchemin.... 593

Pages.

Académie des sciences 595

Séance du 30 avril. — Sur un phénomène de l'insolation de l'œil, qui n'a point été expliqué; par M. Chevreul. — Sur un nouveau gîte de mercure coulant; par M. Leymerie. — Nouvelle expédition de M. Nordenskiöld. — Lumière électrosilicique; par M. G. Planté. — Sur un procédé de solidification du sulfure de carbone; par M. Mercier. — Sur l'arrachage des vignes phylloxérées; par M. Max Cornu. — Résultat d'une visite faite aux vignes de Mezel; par M. Aubergier. — Le vœu émis par M. Vergnette-Lamotte. — Procédé de préparation industrielle des sels d'alumine purs; par M. Ducla. — Expériences démontrant que la septicité du sang putréfié tient aux ferments figurés; par M. V. Feltz. — Sur la fixation du tannin par les tissus végétaux; par M. A. Muntz. — Sur les mouvements spontanés et réguliers d'une plante aquatique submergée, le *ceratophyllum demersum*; par M. E. Rodier. — Sur la présence du mercure dans une source où l'on était loin de le soupçonner; par M. Garrigou. — Sur l'augmentation du débit des sources; par M. Chefdebien.. 595

Séance du 7 mai. — Note à propos des communications de M. le général Favé sur la théorie de la chaleur; par M. H. Résal. — Recherches sur la loi d'Avogrado et d'Ampère; par M. A. Wurtz. — Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles; par M. E. Fremy. — Sur l'identité du charbon dans toutes les espèces d'animaux domestiques; par M. Bouley. — Réponse de M. Pasteur. — Sur l'acide nitrosalylique; par M. T.-L. Phipson. — Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits; par MM. Lechartier et F. Bellamy, et mêmes expériences par M. V. Gayon. — Sur les mines de la Nouvelle-Galles du Sud; par M. le consul Simon, etc., etc. 600

Séance du 14 mai. — Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de verre scellé par fusion; par M. Berthelot. — Sur l'origine de la nature de la fièvre dite typhoïde. — Expériences faites à la station viticole de Cognac, dans le but de trouver un procédé efficace pour combattre le phylloxera; par M. P. Mouillefert. — M. Dubrunfaut communique une lettre de Gauss. — Sa Majesté Don Pedro communique des travaux de M. Gorceix et de M. Guignet. — Recherches sur la pseudopurpurine; par M. A. Rosenstiehl. — Sur l'othéoscope (nouvelle disposition du radiomètre); par M. W. Crookes, etc., etc. 604

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*) 608

Les acides organiques; par le docteur Rudolf, Rudolf Biedermann et le docteur Oscar Dœbner, à Berlin 608

Sur l'analyse des gaz pyrogénés; par M. Berthelot 651

Nouvelle méthode de dosage de l'anthracène brut dans l'anthracène pur; par MM. Meister, Lucius et Bruning 654

De la matière colorante du tournesol; par M. V. Wartha 655

Renseignements 656

Publications nouvelles 656

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie F. Savy, boulevard Saint-Germain, 77 (près la rue Hautefeuille).

Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie. — Guide pratique pour les recherches cliniques; par M. F. Hoppe-Seyler, professeur à l'Université de Strasbourg, traduit de l'allemand sur la quatrième édition, et annoté par M. F. Schlagdenhauffen, professeur à l'École supérieure de pharmacie, agrégé de la Faculté de médecine de Nancy. — Paris 1877, 1 vol. gr. in-8° de 550 pages avec figures intercalées dans le texte. — Prix : 10 francs.

REVUE DE PHYSIQUE

Par M. R. Radau.

(Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, numéro de mai 1877, p. 521.)

Thermo-actinomètres.

Les actinomètres destinés à mesurer l'intensité des radiations calorifiques, que nous désignerons sous le nom générique de *thermo-actinomètres*, sont des thermomètres d'une espèce particulière ou bien des piles thermo-électriques.

De très-bonne heure, on a essayé de mesurer la force des rayons calorifiques en comparant un thermomètre exposé au soleil à un autre thermomètre placé à l'ombre. Lambert a fait quelques observations de ce genre en 1756, qu'il a publiées dans sa *Photométrie* (1760); il en déduit pour le coefficient de transparence la valeur $p = 0{,}59$. Pour faciliter l'absorption de la chaleur solaire, on emploie ensuite des thermomètres à boule noire ou argentée, ou entourée de laine noire. Le « thermomètre noir, » exposé au soleil, est toujours comparé à un thermomètre à boule nue, placé à l'ombre, et l'excès du premier sur le second mesure l'intensité de la radiation.

Flaugergues a fait, en 1815 et 1816, une longue série d'observations de ce genre à Viviers, à l'aide de thermomètres dont les boules avaient été noircies avec de l'encre de Chine; les différences constatées varient de 9° à 11° centigrades quand l'air est calme, mais le moindre vent faisait baisser le thermomètre noir.

C'est ensuite Daniell qui a entrepris, de 1820 à 1822, une nouvelle série d'observations dans les environs de Londres. Il se servait d'un thermomètre entouré de laine noire et couché en plein soleil; au mois de juin, il vit la différence entre ce thermomètre et un thermomètre placé à l'ombre s'élever à 36° centigrades. Vers la même époque, le capitaine (aujourd'hui général) Sabine répétait l'expérience d'abord à Sierra-Leone, puis à Bahia, enfin à Port-Royal (Jamaïque), et Parry l'exécutait à l'île Melville. Ce dernier obtint, au mois de mars 1822, un excès de 30°,5, tandis qu'à Londres Daniell n'avait eu que 27 degrés comme maximum correspondant au même mois. Sabine eut 10 degrés à Sierra-Leone, 26 degrés à Bahia (au mois de juillet), 20 degrés à Port-Royal (au mois d'août). Avec un thermomètre installé au bord de la mer, tandis que, sur une montagne voisine élevée de 1200 mètres, la différence des deux thermomètres atteignit 33° centigrades. La nuit, les différences furent négatives : —5 degrés au bord de la mer, et —10 degrés sur la montagne. En Éthiopie, la plus forte différence constatée par M. A. d'Abbadie ne dépasse pas 12 degrés (38 degrés à l'ombre, 50 degrés au soleil).

Les observations très-nombreuses qui ont été faites d'après cette méthode ont servi de base à une foule de théories; mais elles n'ont qu'une valeur très-restreinte, car elles cessent d'être comparables entre elles dès que les thermomètres employés, le mode d'exposition, etc., ne sont pas exactement les mêmes.

Pour mettre l'instrument à l'abri des courants d'air, on a imaginé plus tard d'enfermer le réservoir du thermomètre, préalablement noirci au noir de fumée, dans un petit ballon de cristal où l'on a fait le vide. Dans ce cas, la force du soleil a pour mesure l'excès de la température du thermomètre noir sur celle du ballon, pour laquelle on prend la température d'un thermomètre placé à l'ombre; mais il est difficile d'admettre que cette dernière représente réellement la température de l'enveloppe du thermomètre exposé au soleil.

A Montsouris, on a essayé de tourner cette difficulté en reconstituant un appareil trouvé dans les collections d'Arago, qui se compose de deux thermomètres dans le vide, l'un à boule noire, l'autre à boule transparente. Les deux thermomètres sont placés à côté l'un de l'autre, à 1 mètre environ du sol gazonné, et loin de tout abri. Ils ne marchent d'accord que

dans l'obscurité; dès que le jour se lève, même quand le ciel est couvert, le thermomètre noir devance le thermomètre témoin; c'est leur différence qui mesure la force du soleil.

Le *thermomètre différentiel* de John Leslie (1800) et le *thermoscope* de Rumford (1804) sont des thermomètres à air, à deux boules; les deux boules, qui ont la même capacité, terminent les deux branches verticales d'un siphon qui renferme un liquide, lequel se déplace quand l'air se dilate inégalement dans les deux réservoirs, dont l'un a été noirci (1). Leslie employait comme liquide de l'acide sulfurique coloré en rouge. Rumford réduit la colonne liquide à un simple index. Malheureusement ces sortes d'instruments sont tellement influencés par les courants d'air qu'on est obligé de les placer sous une cloche de verre, dont l'épaisseur inégale produit dans l'absorption des rayons des variations irrégulières. Leslie a fait une série d'observations à Édimbourg. Kaemtz a employé le thermomètre différentiel à la mesure de l'intensité relative des rayons solaires directs et de la lumière diffuse au sommet du Faulhorn (septembre 1832); mais ces observations sont si peu précises qu'elles ne présentent guère qu'un intérêt historique.

M. l'abbé Allegret a récemment transformé l'instrument de Leslie de manière à en faire un appareil enregistreur qu'il appelle *compteur solaire*. Le siphon pivote autour d'un axe horizontal quand l'insolation déplace le liquide, qui remplit le tube recourbé et une partie des deux boules; le système constitue donc une espèce de balance folle, dont l'inclinaison marque la force du soleil. La boule qu'on expose au soleil est peinte en noir, l'autre est couverte d'un enduit jaunâtre, et protégée par un écran; la chaleur solaire chasse le liquide de la boule noire et fait trébucher la balance du côté opposé. Quand le soleil se cache, la boule noire se refroidit et retombe; un levier arrête alors un mouvement d'horlogerie qui a marché tout le temps que le soleil a lui. L'horloge indique ainsi, à la fin de la journée, le nombre d'heures pendant lesquelles le soleil s'est montré. L'appareil porte trois tubes basculants de ce genre, destinés à recevoir l'un le soleil du matin, le second le soleil de midi, le troisième le soleil du soir; ils communiquent tous les trois avec le même compteur. Cet appareil a déjà été expérimenté à Saint-Avertin et à la colonie de Mettray; il mériterait d'être étudié et perfectionné.

Dès 1774, H.-B. de Saussure avait appliqué à la construction d'un actinomètre le phénomène qu'on observe tous les jours dans nos serres. Les rayons solaires traversent librement les vitres, mais en échauffant les objets qu'ils frappent ils se convertissent en chaleur obscure, au passage de laquelle le verre fait obstacle, et il s'ensuit que la chaleur s'accumule dans cette espèce de prison. L'atmosphère humide qui nous enveloppe empêche de la même manière la chaleur absorbée par le sol de se perdre pendant la nuit dans l'espace, car elle est moins transparente pour la chaleur obscure que rayonne la terre que pour la chaleur lumineuse du soleil. C'est sur ce principe qu'est fondé l'*héliothermomètre* de Saussure : c'est un thermomètre placé dans une boîte doublée de liége, noircie à l'intérieur et fermée par plusieurs vitres superposées. Saussure a fait des observations comparatives au sommet du Cramont (2735 mètres) et à Courmayeur (1500 mètres), et il a constaté que la radiation était plus intense sur le sommet le plus élevé. Le 16 juillet 1774, à deux heures de l'après-midi, sur le Cramont, l'héliothermomètre marquait 87°,5 centigrades, tandis qu'un autre thermomètre, attaché extérieurement à la boîte, accusait 26 degrés, et un troisième, suspendu librement 6 degrés.

L'*actinomètre* de sir John Herschel (1825) est aussi un thermomètre enfermé dans une boîte vitrée et noircie à l'intérieur, seulement le mercure y est remplacé par un liquide de couleur bleue (une solution de sulfate de cuivre ammoniacal), et le réservoir très-large a un fond mobile qui permet de régler la position de la colonne liquide par rapport à l'échelle thermométrique (2). Herschel a fait lui-même quelques observations à l'aide de cet instrument en Europe et au cap de Bonne-Espérance, où il l'a vu monter à 49° centigrades, tandis qu'il

---

(1) D'après sir David Brewster, J.-C. Sturm avait déjà décrit un thermomètre à air et à deux boules de diamètre *inégal*, dans un ouvrage publié en 1676.

(2) Herschel propose de prendre pour unité de la radiation l'*actine* ou la quantité de chaleur qui ferait fondre en 1 minute une couche de glace de 1 millième de millimètre; mais nous pouvons nous contenter de la calorie (1 actine = 0,00727 calories par centimètre carré).

n'avait eu que 29 ou 30 degrés en Europe. Au lieu d'attendre que la colonne liquide fût devenue stationnaire, comme faisait Saussure, Herschel notait le déplacement obtenu en une minute, et il observait alternativement au soleil et à l'ombre. Voici un exemple que nous empruntons aux observations assez nombreuses qui ont été faites par Kaemtz au sommet du Faulhorn :

25 septembre 1832.	Heures.	Actinomètre.	Différence.
	7^h26^m	26°,2	
Ombre			+ 4°,0
	7^h27^m	30°,2	
Soleil			+ 21°,4
	7^h28^m	51°,6	
Ombre			+ 5°,9
	7^h29^m	57°,5	
Soleil			+ 22°,8
	7^h30^m	80°,3	
Ombre			+ 5°,9
	7^h31^m	86°,2	
	.....	.....	....

La moyenne de la 1re et de la 3e différence, observées à l'ombre, est + 5°,0 ; en la retranchant de + 21°4, on a + 16°,4 pour l'effet du soleil. Les 3e, 4e et 5e différences donnent + 16°,9, et ainsi de suite. En moyenne cette série donne 17°,3 pour la radiation solaire. Le 18 septembre, vers 11 heures, on avait eu 41°,3, par une série dont voici les premiers nombres :

	Différences pour 1 minute.
Ombre	— 35°,8
Soleil	+ 6°,2
Ombre	— 34°,2
Soleil	+ 7°,0
Ombre	— 34°,5
Soleil	+ 7°,3
....	....

(Le zéro de l'échelle de l'actinomètre est arbitraire.)

Kaemtz a constaté que, soit à l'ombre, soit au soleil, le déplacement de la colonne liquide est d'abord très-lent, puis s'accélère, et devient uniforme au bout d'environ 50 secondes. C'est que le soleil échauffe d'abord le réservoir avant d'exercer toute son action sur le liquide; de même à l'ombre c'est le réservoir qui se refroidit d'abord; voilà pourquoi le liquide n'obéit pas tout de suite à l'influence du rayonnement.

En réunissant toutes les séries d'observations qui avaient été faites par des temps clairs, à ciel bleu, Kaemtz en a déduit les nombres suivants, qui représentent l'effet produit par le soleil en une minute, au sommet du Faulhorn, en septembre et en octobre :

Hauteur du soleil.	Degrés actinométriques.
43°,2	37°,68
40 degrés	37°,29
35 —	35°,96
30 —	33°,18
25 —	29°,13
20 —	23°,78

Les nombres ci-dessus sont assez bien représentés par la formule

$$61°(0,73)^{\frac{1}{\sin h}}.$$

Les observations de Kaemtz ayant été faites sur une montagne où le baromètre marquait

555^{mm}, il faut encore les réduire au niveau de la mer en remplaçant le coefficient 0,73 par

$$(0,73)\frac{761}{555} = 0,65.$$

Ainsi, au niveau de la mer la perte aurait été de 35 pour 100, le soleil étant au zénith.

D'autres observations ont été instituées avec le même instrument par J. Forbes (1), en 1832 et en 1841, sur divers points des Alpes. Les plus curieuses sont celles qu'il fit avec Kaemtz sur le sommet du Faulhorn et à Brienz (la différence de niveau des deux stations est de 2000 mètres). Forbes conclut de la discussion de ces observations simultanées que le coefficient de transparence varie dans le cours d'une journée, par suite de l'inégale absorption des rayons appartenant aux différentes parties du spectre. En effet, les radiations, à mesure qu'elles traversent des masses d'air de plus en plus grandes, se dépouillent des rayons les plus absorbables et deviennent plus riches en rayons transmissibles, de sorte que l'absorption croît moins vite qu'on ne devrait s'y attendre, si le coefficient de transparence était constant.

Les observations correspondantes ont été faites le 25 septembre 1832, de 7^h.$^1/_2$ du matin à 5 heures du soir, à l'aide de deux actinomètres préalablement comparés. M. Forbes observait à Brientz; son baromètre marquait 725^{mm}; la tension de la vapeur, indiquée par le psychromètre, variait entre 9^{mm} et 12^{mm}; l'humidité relative entre 60 et 90 pour 100. Kæmtz était installé au sommet du Faulhorn; son baromètre marquait 557^{mm}; la tension de la vapeur s'élevait *progressivement* de 1^{mm} à 4^{mm}, et l'humidité relative de 20 à 70 pour 100. Les intensités sont données en degrés de l'actinomètre; je les ai multipliées par 0.0386 pour les convertir en calories. Quant aux épaisseurs atmosphériques, M. Forbes les a calculées en multipliant par la hauteur du baromètre les nombres fournis par la formule de Laplace; je les ai divisées par 760 pour avoir les épaisseurs relatives. Voici donc les nombres ainsi obtenus (je ferai remarquer que ce sont des nombres rectifiés, c'est-à-dire relevés sur la courbe construite à l'aide des lectures directes de l'actinomètre) :

	BRIENZ		FAULHORN	
Heures.	Épaisseurs.	Intensités.	Épaisseurs.	Intensités.
7^h.$^1/_2$	....	.....	2.89	0.703
8	....	.....	2.21	0.857
8^h.$^1/_4$	2.57	0.880	1.98	0.945
9	2.01	0.985	1.55	1.124
10	1.64	1.065	1.26	1 293
11	1.46	1.108	1.13	1.490
12	1.41	1.181	1.09	1.440
1	1.46	1.228	1.13	1.324
2	1.63	1.065	1.26	1.285
3	2.01	0.934	1.55	1.139
4	2.88	0.768	2.21	0.926
4.$^1/_2$	3.78	0.625	2.91	0.826

Forbes trouve que la formule A . p^ε représente mal ces observations. Il les calcule à l'aide de formules analogues à celles que Biot emploie pour calculer les expériences de Melloni sur la transmission de la chaleur rayonnante. En somme, ses calculs peuvent être résumés par la formule :

$$I = 0.587 + 2.233\,(0.412)^\varepsilon,$$

qui donne 2.82 calories pour l'intensité aux limites de l'atmosphère, et 1.51 pour l'intensité transmise au niveau de la mer dans la direction verticale ($\varepsilon = 1$). Ce nombre représente les 0.53 de la chaleur primitive; le calcul pour la formule A . p^ε avait donné $p = 0.684$; c'est le coefficient de transparence moyen pour la journée du 25 septembre.

On voit qu'au sommet du Faulhorn l'intensité atteint son maximum vers 11 heures, tandis qu'à Brienz le maximum n'a été observé que vers 1 heure; cela doit tenir aux variations de l'humidité, qui augmente continuellement depuis le lever jusqu'au coucher du soleil, au

(1) James Forbes. *On the transparency of the atmosphere.* — *Phil. Trans.*, 1842.

sommet de la montagne. M. Forbes trouve que la courbe qui représente la perte d'intensité des rayons, après qu'ils ont traversé la couche d'air entre le sommet du Faulhorn et le lac, offre une certaine analogie non pas avec la courbe des tensions de la vapeur, mais bien avec celle de l'humidité relative. Il pense d'ailleurs qu'il doit en être ainsi, et que l'humidité relative est l'élément météorologique qui a le plus d'influence sur la radiation; mais je crois que cette opinion est en contradiction avec les expériences de M. Tyndall et de M. Desains.

En réunissant des observations très-voisines, on peut former les moyennes suivantes, en regard desquelles je place les nombres que j'ai calculés par la formule :

$$I = 0.58 + 2.20\,(0.412)^{\varepsilon}.$$

ε	Obs.	Calc.	Diff.	ε	Obs.	Calc.	Diff.
1.11	1.418	1.402	+16	2.00	0.955	0 953	+ 2
1.26	1.289	1.300	−11	2.21	0.892	0.889	+ 3
1.45	1.172	1.188	−16	2.89	0.766	0.750	+16
1.55	1.132	1.136	− 4	3.78	0.625	0.657	−32
1.64	1.065	1.085	−20				

Citons encore les observations de Quetelet, qui a publié les résultats suivants (1). Il observait toujours à midi, alternativement 1^m au soleil et 1^m à l'ombre; l'instrument était un actinomètre de Robinson (système Herschel).

ACTINOMÈTRE A BRUXELLES

1843-49	Moyennes.	Maxima.	Minima.
Janvier	8,0	14,9	1,1
Février	12,8	20,5	2,7
Mars	15,2	21,0	9,2
Avril	20,1	27,0	14,0
Mai	21,4	30,2	12,1
Juin	24,4	33,6	14,2
Juillet	24,7	30,5	20,8
Août	22,6	29,2	18,8
Septembre	21,8	27,9	16,6
Octobre	16,6	21,8	13.3
Novembre	12,4	18,6	8,7
Décembre	8,4	13,0	2,5
Année	17,4	24,0	11,2

Plus tard, M. Quetelet a encore donné les résultats moyens d'une série plus longue d'observations, qui embrasse onze années (2) :

1843-53	Actinomètre moyennes observées.	Hauteur moyenne du soleil.	Actinomètre moyennes calculées.	Température.
Janvier	8,4	18 degrés	9,1	2°,0
Février	13,6	26 —	14,3	3°,8
Mars	17,3	37 —	18,7	5°,5
Avril	20,5	49 —	21,9	9°,0
Mai	22,2	58 —	23,3	13°,5
Juin	24,7	62 —	24,0	17°,2
Juillet	24,4	61 —	23,7	18°,2
Août	23,2	53 —	22,6	17°,8
Septembre	21,7	42 —	20,3	14°,8
Octobre	15,9	31 —	16,4	10°,7
Novembre	11,8	21 —	11,0	6°,6
Décembre	8,1	16 —	7,5	3°,6
Année	17,6	...	17,7	10°,2

(1) *Annuaire météorologique de la France, pour* 1850.

(2) *Météorologie de la Belgique.* Bruxelles, 1867.

La colonne intitulée « moyennes calculées » renferme les nombres théoriques obtenus en prenant

$$A = 40{,}58, \qquad p = 0{,}6226,$$

et en calculant ε par la formule de Laplace, avec la hauteur moyenne du soleil.

Les observations avaient été commencées à Bruxelles en 1842 ; mais on s'aperçut que l'actinomètre laissait échapper son liquide, et lorsqu'on eut renouvelé ce dernier, la constante A se trouva changée. Les observations de 1842 avaient donné $A = 51{,}7$ et $p = 0{,}629$. Comme une division de l'actinomètre valait alors 4,867 actines = 0,0354 calories, le nombre trouvé pour la constante A équivaut à 1,83 calories.

M. Quetelet avait encore effectué en 1842 plusieurs séries d'observations où la hauteur du soleil variait considérablement.

La série du 5 août est la meilleure ; Quetelet l'a formée de moyennes obtenues en réunissant des observations très-voisines. Il a essayé de la représenter par la formule $A \cdot p^{\varepsilon}$ en prenant $A = 51.7$ et $p = 0.64$; mais on trouve ainsi des intensités beaucoup trop petites près de l'horizon.

Voici cette série du 5 août 1842 : j'ai converti toutes les intensités en calories, en les multipliant par 0.035. Je mets en regard les intensités calculées par la formule de Quetelet $\left(I = 1.81\ (0.64)^{\varepsilon}\right)$ et celles que donne la formule :

$$I = 0.23 + 1.31\left(\frac{2}{3}\right)^{\varepsilon}.$$

Épaisseurs.	Intensités observées.	Quetelet.	Différence.	Formule nouvelle.	Différence.
1.23	1.062	1.045	+ 17	1.026	+36
1.38	0.981	0.978	+ 3	0.979	+ 2
1.68	0.854	0.855	− 1	0.893	−39
2.45	0.717	0.606	+111	0.715	+ 2
4.17	0.505	0.282	+223	0.472	+32
14.69	0.196	0.003	+193	0.233	−37

D'après la nouvelle formule, l'intensité à la limite de l'atmosphère est égale à 1.54 ; ce nombre est évidemment trop petit, mais il représente bien les observations.

M. de Gasparin a institué à Orange une série d'observations avec un actinomètre formé d'une sphère de cuivre mince, peinte en noir de fumée, de $0^m{,}18$ de diamètre, au centre de laquelle était la boule d'un thermomètre. Au mois d'août 1852, il a trouvé pour la « faculté d'accumulation » de la chaleur solaire dans son instrument les nombres suivants :

A Versailles...............................	5,736
A Orange....................................	7,132
Au Grand-Saint-Bernard (2500^m.)................	13,267

Mais de pareils instruments ne sauraient donner des résultats susceptibles d'être soumis à un calcul rigoureux.

Les expériences anciennes les plus précises parmi celles que l'on trouve généralement citées dans les traités de physique sont encore celles de Pouillet (1837). M. Pouillet fit d'abord usage d'un thermomètre dont la boule était placée au centre d'une enceinte maintenue à la température de zéro et percée d'un trou par lequel arrivaient les rayons solaires. Mais il ne tarda pas à remplacer cet instrument par celui qui a reçu le nom de *pyrhéliomètre*.

Le *pyrhéliomètre* consiste en une boîte plate dont la surface antérieure, couverte de noir de fumée, est exposée au soleil ; on remplit cette boîte avec de l'eau distillée dans laquelle on plonge un thermomètre, et l'on observe l'élévation de la température. Un support spécial permet d'orienter l'instrument de manière qu'il reçoive normalement les rayons solaires sur la face noircie.

Voici comment procédait M. Pouillet. Il observait d'abord la variation du thermomètre pendant cinq minutes en protégeant l'instrument par un écran, puis il l'exposait pendant

cinq minutes au soleil, et enfin il replaçait l'écran pendant cinq minutes, en suivant toujours la marche du thermomètre. En ajoutant au réchauffement constaté sous l'action directe du soleil la moyenne des refroidissements observés avant et après, il obtenait l'effet total dû au rayons solaires.

En discutant plusieurs séries d'expériences qu'il avait instituées à Paris, de 1837 à 1838, M. Pouillet a obtenu pour le coefficient de transparence p les valeurs suivantes :

	p		p
28 juin 1837	0,724	4 mai 1838	0,776
27 juillet	0,758	11 mai	0,789
22 septembre	0,778		

Ces coefficients ont été obtenus en calculant l'épaisseur ε de la couche d'air traversée à l'aide d'une formule qui donne des épaisseurs trop petites quand le soleil est bas; on trouve des coefficients un peu plus forts en faisant usage des épaisseurs de Bouguer.

En multipliant l'échauffement observé par la valeur en eau du pyrhéliomètre, on obtient le nombre de calories reçues par la base circulaire de la boîte. En rapportant ce nombre à l'unité de surface et à l'unité de temps, M. Pouillet a trouvé pour la constante solaire :

$$A = 1,7633.$$

C'est le nombre de calories que recevrait pendant une minute chaque centimètre carré d'une surface exposée normalement au soleil, si l'atmosphère n'exerçait aucune absorption. En appliquant aux mêmes observations la formule à deux termes, j'ai trouvé ce nombre égal à 1,9 calories.

M. A. Crova, dans l'excellent Mémoire dont nous parlerons plus loin, fait observer que le nombre trouvé par Pouillet doit être trop faible, parce que le noir de fumée, appliqué sur une surface de métal polie, n'arrête qu'une partie des rayons réfléchis par cette surface, qui sont ainsi perdus pour l'instrument. Il est probable que le nombre en question doit être augmenté de moitié. Constatons seulement en passant que le résultat de Pouillet s'accorde avec celui que sir John Herschel obtenait à la même époque avec son actinomètre au cap de Bonne-Espérance, et aussi avec le nombre obtenu en 1861 par Otto Hagen à Madère, avec un pyrhéliomètre de Pouillet. D'après ces observateurs, la quantité de chaleur que le soleil verse sur la terre suffirait (si l'atmosphère n'existait pas) à faire fondre en une minute une couche de glace d'un quart de millimètre; l'épaisseur exacte de cette couche est :

D'après	Pouillet	$0^{mm},243$
—	Herschel	$0^{mm},272$
—	Hagen	$0^{mm},264$
—	Quetelet	$0^{mm},252$

M. Althans a fait, avec le pyrhéliomètre, une série de mesures, en un point des environs de Bonn; il a trouvé pour la constante solaire et le coefficient de transparence les valeurs suivantes :

$$A = 3,7748, \qquad p = 0,80.$$

Quand l'air n'est pas calme, M. Pouillet recommande l'usage du *pyrhéliomètre à lentille,* où les rayons solaires sont concentrés sur la boîte par une large lentille; mais il faut alors tenir compte de l'absorption exercée par le verre. MM. Bravais et Martins ont employé cet instrument pour les expériences comparatives qu'ils ont faites en 1844 sur le grand plateau du Mont-Blanc, dont l'altitude est de 3930 mètres, et à Chamounix (différence de niveau : 2890 mètres). Ces expériences ont de nouveau démontré que la radiation est plus intense au sommet des montagnes que dans la plaine.

Vingt ans plus tard (en 1864), M. Martins a encore entrepris des mesures comparatives de l'échauffement du sol au sommet du Pic-du-Midi et à Bagnères.

De nouvelles expériences sur la radiation solaire ont été entreprises, depuis 1860, par M. Waterston, aux Indes; par M. Ericsson, en Amérique; par le R. P. Secchi, en Italie; par

M. Soret et M. Frankland, en Suisse; par M. Desains, M. Marié-Davy, M. Violle, M. Crova, en France, avec des actinomètres de nature diverse. En dehors des thermomètres conjugués de Montsouris, dont nous avons déjà parlé dans notre dernière Revue, et de la pile thermo-électrique de M. Desains, ce sont des actinomètres d'Herschel, des pyrhéliomètres, ou bien des instruments fondés sur le même principe que le premier appareil de M. Pouillet, c'est-à-dire des thermomètres à boule noire, placés à l'intérieur d'une double enveloppe cylindrique, noircie en dedans et maintenue à une température constante, soit par un courant d'eau, soit par une couche de glace pilée. Les rayons solaires sont admis par un diaphragme qui couvre l'ouverture antérieure du cylindre, tandis que l'ouverture opposée est fermée par une plaque de verre. On note l'excès de la température du thermomètre noir sur celle de l'enceinte. Le P. Secchi a observé ainsi, à Rome, des excès de 11 à 14 degrés; il a constaté que, pour une même hauteur du soleil, l'excès était moindre en été qu'en hiver, sans doute à cause de l'abondance plus grande des vapeurs atmosphériques. M. Waterston a noté des excès de 28 degrés. Comme le P. Secchi, il a trouvé que l'excès observé était indépendant de la température de l'enceinte, — résultat qui n'est pas confirmé par les expériences de M. Violle.

De 1867 à 1869, M. J.-L. Soret (1) a exécuté de nombreuses mesures avec des actinomètres d'une construction analogue, à Genève et sur divers sommets des Alpes (Mont-Blanc, Breithorn, Faulhorn, etc.). Son « petit actinomètre » portatif se compose d'un tube de laiton de 35 millimètres de diamètre et de 20 centimètres de longueur, noirci intérieurement et entouré d'une enveloppe concentrique de fer-blanc, de 90 millimètres de diamètre. L'intervalle annulaire entre les deux cylindres, ainsi que l'espace qui sépare leurs fonds, est rempli de glace pilée ou de neige. L'extrémité ouverte est munie d'un diaphragme dont l'ouverture circulaire a 20 millimètres de diamètre. L'ensemble de l'appareil est porté par un axe horizontal (à angle droit avec l'axe des cylindres) qui d'un côté est formé d'un tube de laiton où passe la tige du thermomètre; ce dernier a un réservoir sphérique d'environ 8 millimètres de diamètre, qui a été verni au bitume, puis noirci à la flamme d'essence de térébenthine. Le « grand actinomètre » a plusieurs tubes parallèles et plusieurs thermomètres. Quand les observations sont faites à des altitudes très-différentes, M. Soret corrige les résultats de l'erreur due à l'inégale vitesse de refroidissement au contact de l'air sous des pressions différentes; la correction est déterminée par des expériences directes, en faisant dans le tube, préalablement fermé par une glace, un vide partiel; elle peut s'élever à 2 ou 3 degrés, car M. Soret l'obtient (pour son appareil) en retranchant de l'excès de température T observé sous la pression B le produit

$$0,35\,\frac{760 - B}{1000}\,.\,T.$$

Ainsi, le 21 juillet 1867, à onze heures et demie, il avait noté, au sommet du Mont-Blanc, un excès de 21°,16; ramené à la pression de 760 millimètres, cet excès n'est plus que de 18°,66. Enfin M. Soret le corrige pour la variation de la distance du Soleil, en le multiplant par le carré du rayon vecteur de la terre, que donne la *Connaissance des temps* pour le jour de l'observation, et il trouve 19°,26. Cette dernière correction ne sera évidemment nécessaire que lorsqu'on voudra étudier les causes qui font varier l'intensité de la radiation dans le cours d'une année.

M. Soret a constaté que d'ordinaire la radiation était plus forte par un temps sec que par un temps humide, quoique l'atmosphère fût plus transparente dans le second cas que dans le premier. Comme le P. Secchi, il l'a trouvée plus intense en hiver qu'en été, à hauteur égale du soleil, ce qui s'explique encore par la sécheresse relative de l'air pendant la saison froide et aussi par la rareté des poussières. Il en résulte qu'en hiver, quand l'air est pur, la radiation, vers le milieu du jour, est aussi forte qu'au mois de juin et de juillet, malgré la grande différence de hauteur du soleil. Voici quelques chiffres qui le prouvent :

---

(1) *Comptes-rendus de la première session de l'Association française pour l'avancement des sciences* (1872), p. 282-299.

Genève.		Hauteur du Soleil.	T	Vapeur d'eau.
11 juin 1867............	midi.	67°	15°.66	10mm
10 juillet 1867..........	1h.1/4.	61°	16°.31	....
16 juin 1868............	midi 3/4.	65°	16°.46	.... (vent du N.)
25 juin 1869............	midi 3/4.	65°.1/2	15°.58	9mm
5 juillet 1869...........	midi 3/4.	65°	15°.54	11mm
4 février 1868...........	1h.1/4	26°	15°.39	3mm
4 mars 1869............	midi	37°.1/2	16°.27	4mm (vent du N.)

Souvent M. Soret a fait des mesures comparatives, en laissant d'abord les rayons solaires arriver librement sur le thermomètre, puis en les faisant passer au travers d'une couche d'eau de 6 centimètres. La *proportion* des rayons transmis par l'eau devait toujours être d'autant plus grande que le faisceau incident était moins riche en chaleur obscure : elle devait donc croître avec l'humidité de l'air, qui arrête la chaleur obscure, et c'est en effet ce que M. Soret a généralement constaté.

La formule $T = A . p^{\varepsilon}$ s'est trouvée tout à fait insuffisante pour représenter les observations. Ainsi trois des plus belles journées ont donné, à Genève :

Le 11 juin 1867.................	A =	17°.45
Le 17 août 1867.................	A =	26°.04
Le 4 février 1868.................	A =	20°.44.

Plus d'une fois d'ailleurs M. Soret a trouvé dans la même journée une intensité très-différente le matin et le soir, pour une même hauteur du soleil. Tout cela prouve que la diathermansie de l'atmosphère varie souvent assez brusquement. Mais il faut ajouter que la méthode d'observation employée par M. Soret ne peut guère fournir que des résultats approchés. Citons encore quelques chiffres obtenus sur les sommets des montagnes :

Stations.	Dates.	Heures.	T.
Glacier des Bossons (2600m)........	4 juillet 1867,	1h.1/4.	17°,92
Mont-Blanc (4810m)................	21 juillet 1867,	11h.1/2.	19°.26
Théodule (3322m).................	21 juillet 1869,	midi	17°.64
Ib. —	— —	2h.1/4.	17°.23
Ib. —	— —	4h.1/2.	15°.57
Breithorn (4170m)................	22 juillet 1869,	midi.	18°.20

M. P. Desains, à son tour, a fait usage d'une pile thermo-électrique, enfermée dans un tube à double enveloppe et montée parallactiquement de manière que l'axe du tube suit le soleil (1). Pour convertir les indications du thermo-multiplicateur en calories, on les compare à celles d'un thermomètre à boule noire, exposé au soleil dans les mêmes conditions. Les recherches de M. Desains, commencées en 1869 avec la collaboration de M. E. Branly et continuées plus tard par M. Desains seul, ont surtout contribué à éclaircir le rôle de la vapeur d'eau dans l'absorption que les rayons solaires éprouvent en traversant l'atmosphère. Elles ont montré que la transmissibilité de ces rayons à travers l'eau et l'alun augmente lorsqu'il ont déjà été tamisés par une épaisse couche d'air humide, ce qui s'accorde avec les résultats de J. Forbes.

Les observations simultanées qui ont été faites, du 8 au 15 septembre 1869, à Lucerne et à l'hôtel du Righi-Culm, sont très-concluentes à cet égard. Au sommet du Righi (à 1450 mètres au-dessus du lac) la radiation était plus intense, mais les rayons étaient moins facilement transmis qu'à Lucerne. Le 13 septembre, par exemple, à 7h.45m du matin, le soleil étant élevé de 30 degrés, la déviation du galvanomètre était de 27°,2 sur la montagne, et de 22°,5 seulement au niveau du lac; ce qui donne pour le niveau inférieur une perte de 17 pour 100. Mais à travers une auge de verre qui renfermait une couche d'eau de 8mm, les rayons passaient au Righi dans la proportion de 0,685, à Lucerne dans la proportion de 0,73. La tension de la vapeur d'eau atmosphérique était respectivement de 6mm,3 et de 8mm,6. A Lucerne

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 1869, 1874 et 1875.

comme à Paris, on a constaté, pendant l'été, que la transmissibilité des rayons était plus grande le matin qu'à midi. Le 13 septembre, on a trouvé 0,755 à $7^h.30^m$ du matin, et 0,71 seulement à midi, avec une auge de 4^{mm}. En août la différence était plus forte, en octobre elle a paru s'effacer. La transmissibilité a varié, à Paris, entre 0,55 et 0.77. Le spectroscope a confirmé ces variations de la composition des rayons solaires.

Voici quelques chiffres empruntés aux dernières publications de M. Desains. Dans la première colonne, on trouve les calories reçues, à midi, en 1 minute, par 1 centimètre carré d'une surface exposée normalement au soleil; dans la seconde colonne, la proportion transmise à travers une auge de 8^{mm}.

	Calories.	Transmiss.		Calories.	Transmiss.
30 avril 1874.......	1,23	....	24 août 1874.......	1,15	0,70
5 juin —	1,10	0,66	30 janv. 1875........	1,00	0,685
22 juin —	1,29	0,70	18 avril —	1,16	0,66
4 juill. —	1,16	0,71	20 — —	1,03	0,64
6 juill. —	1,09	0,69	25 — —	1,22	0,63

Les observations du 25 avril 1875, calculées par la formule de M. Pouillet, ont donné $p = 0,725$, et $A = 1,79$; cette valeur de A est confirmée par les résultats du 5 et du 22 juin 1874; mais d'autres journées ont donné des valeurs moindres, ce qui devait tenir à des brouillards invisibles.

M. Desains admet que la vapeur d'eau exerce sur la chaleur rayonnante la même absorption qu'une égale masse d'eau à l'état liquide, et il en conclut que les observations de ce genre permettront d'évaluer la quantité totale d'eau répandue dans l'atmosphère.

Un actinomètre à pile thermo-électrique, semblable à celui de M. Desains, a été construit pour l'Observatoire de Montsouris, où il est confié à un jeune physicien, M. Lescœur, à qui ses recherches doivent servir de thèse pour le doctorat.

Les observations de M. Frankland ont été faites à Davos, en 1873, avec un actinomètre analogue à celui de J. Herschel. Celles de M. J. Violle datent de 1874 et de 1875; nous en avons déjà rendu compte : ajoutons seulement que M. Violle vient de publier, sur ce sujet, un Mémoire étendu dans les *Annales de chimie et de physique*.

MM. W. Rœntgen et F. Exner ont mesuré l'intensité de la radiation solaire à l'aide d'un calorimètre à glace (1). Après avoir fait congeler l'eau contenue dans une petite cloche de verre sur laquelle est mastiqué un couvercle d'argent, noirci au noir de fumée, on expose la surface noircie aux rayons solaires; la fusion de la glace détermine la retraite d'une colonne d'eau dans un tube de verre horizontal, calibré et gradué, qui communique avec la cloche, et la diminution du volume de la glace, indiquée par le mouvement de la colonne d'eau, fait connaître la quantité de chaleur absorbée. Le volume de 11 grammes de glace pure étant presque exactement égal à 12 centimètres cubes, il s'ensuit qu'une diminution de volume de 1 centimètre cube répond à la fusion de 11 grammes de glace, qui suppose une consommation de 882 calories. Cette méthode d'observation est en apparence très-simple; mais la couche d'eau liquide qui se forme sous le couvercle introduit des irrégularités dans les résultats. Le mouvement de la colonne d'eau est plus rapide au commencement de l'expérience qu'au bout de quelques minutes. Il est bien entendu que, pour éliminer l'influence de la chaleur de l'air ambiant, on observe alternativement au soleil et à l'ombre, et l'on prend la différence des chiffres notés. Voici un exemple de ces observations; l'expérience a été faite à Strasbourg le 2 avril 1873, et commencée à 10 heures du matin.

Première série :

Soleil.	Ombre.
77 div.	47 div.
76 —	48 —
76.5 div.	49 —

(1) *Bulletin de l'Académie des sciences de Vienne*, février 1874.

Les moyennes sont 76.5 et 48, différence 28.5, et ce nombre correspond à 1,387 calories par minute et par centimètre carré. Six séries consécutives ont ainsi donné :

1.387 cal.	1.144 cal.
1.246 —	1.153 —
1.110 —	1.207 —

On voit qu'au lieu d'augmenter graduellement à mesure que le soleil monte à l'horizon, l'effet diminue d'abord, et la marche des nombres ne devient régulière qu'à partir de la troisième série.

A 5 heures du soir, on a trouvé 0,384 calories par minute.

Le 29 juin suivant, on a eu (latitude 48°36′) :

	Observ.	Calc.
A 6h.30m................	0.843	0.839
6h.50m................	0.992	0.915
7h.20m................	1.081	1.006
12h.15m................	1.226	1.280

La deuxième colonne renferme les nombres que j'ai calculés à l'aide de la formule de Pouillet : $1.763\,(0.75)^{\varepsilon}$. Les auteurs prétendent que les nombres trouvés par eux sont beaucoup plus forts que ceux de Pouillet, notamment pour l'heure de midi; on voit qu'il n'en est rien. L'observation directe avait donné à Pouillet, le 28 juin 1837, à midi, 1,233; c'est presque le même chiffre que ci-dessus.

J'arrive maintenant aux mesures actinométriques que M. A. Crova poursuit depuis quelques années à Montpellier, et qui lui ont fourni la matière d'un important Mémoire (1). L'appareil dont il se sert est un gros thermomètre à alcool absolu, dont la boule a 40mm de diamètre et la tige 300mm de longueur. La boule a été d'abord argentée, puis recouverte d'une mince couche de cuivre rugueux et de noir de platine. Quelques gouttes de mercure que renferme la boule permettent d'introduire dans la tige un index de mercure par une manipulation facile à imaginer.

La boule du thermomètre est placée au centre d'une enceinte sphérique en laiton, de 10 centimètres de diamètre, polie à l'extérieur, noircie en dedans, et munie, en face de la boule, d'un tube de bois qui porte deux écrans parallèles en plaqué d'argent, percés d'une ouverture de 30mm de diamètre. En limitant ainsi la largeur de l'ouverture d'admission, on évite la réflexion des rayons qui tomberaient sur la boule sous une incidence rasante, et l'absorption est plus complète. Un support spécial permet d'orienter l'appareil. On convertit les indications de l'actinomètre en unités de chaleur en le comparant à un pyrhéliomètre étalon dont la boîte est remplie de mercure.

M. Crova a fait une étude approfondie des diverses causes d'erreur avec lesquelles il faut compter lorsqu'on fait usage du pyrhéliomètre : mauvaise conductibilité de la couche d'eau qui adhère à la face antérieure de la boîte, — diathermansie du noir de fumée, lequel est retraversé par les rayons qui se réfléchissent sur le métal de la boîte, d'où résulte une perte d'autant plus sensible que la radiation est plus riche en chaleur obscure, etc. C'est pour cela que M. Crova remplace l'eau par le mercure, comme l'avait déjà fait M. Tyndall, et qu'il recouvre la face antérieure de la boîte d'une couche de cuivre galvanoplastique à surface rugueuse, qu'on peut encore enfumer ensuite. On peut donc considérer les déterminations de M. Crova comme très-précises; son Mémoire sera consulté avec fruit par tous ceux qui voudront se livrer à des expériences actinométriques.

« La comparaison d'un grand nombre de séries m'a démontré, dit M. Crova, que les observations faites au milieu des villes populeuses sont souvent trop faibles et irrégulières; cet effet se produit surtout dans la matinée, quand les premières fumées commencent à s'élever des villes... La direction du vent a aussi une grande influence, parce qu'elle oriente dans des

(1) *Mesure de l'intensité des radiations solaires*, par M. A. Crova; in-4° de 76 pages avec 3 planches. Gauthier-Villars.

sens différents les fumées, les vapeurs et les poussières qui s'élèvent. » Heureusement la maison qu'il habite à Montpellier est très-favorablement placée : elle est située à la limite de la ville, au nord-ouest, et entourée de jardins; or le beau temps n'est durable à Montpellier que par les vents du nord-ouest, M. Crova n'était donc jamais gêné dans ses expériences par les émanations de la ville. Cependant, toutes les fois qu'il l'a pu, il a observé soit au bord de la mer, soit à la campagne, en faisant alors usage de l'appareil facilement transportable que nous avons déjà décrit.

L'appareil étant d'abord abrité par l'écran, la marche de l'index devient uniforme dès que l'instrument s'est mis à peu près en équilibre de température avec l'air. Si maintenant on enlève l'écran, l'index ne se met pas aussitôt en mouvement; le soleil échauffe d'abord l'enveloppe de la boule, et ce n'est qu'au bout de quelques secondes que la chaleur commence à pénétrer à l'intérieur. La marche de l'index s'accélère dès lors, et au bout d'un certain nombre de secondes elle a pris un régime uniforme; c'est alors qu'on peut mesurer le réchauffement pendant une minute. De même, quand on a intercepté les rayons solaires, l'index ne s'arrête pas tout de suite, il continue d'abord de monter, puis sa marche se ralentit, se renverse, et au bout d'une demi-minute devient uniforme, au moins pour un certain temps.

Voici donc comment doit se faire l'observation :

Dès que l'instrument a pris à peu près la température de l'air, on l'observe à l'ombre pendant une première minute; puis l'on écarte l'écran. On attend une minute, et l'on note le réchauffement qu'il subit pendant la *troisième* minute. L'écran étant replacé, on attend encore une minute, et l'on note le refroidissement pendant la *cinquième* minute. On obtient ainsi des nombres très-réguliers.

M. Crova, comme M. Forbes, se plaint de l'extrême rareté des journées pendant lesquelles l'air est calme et le ciel d'un bleu pur. Très-souvent, il a fallu abandonner des séries commencées sous les auspices les plus favorables, et interrompues soit par un changement de temps, soit par un simple voile blanc qui diminuait la radiation. William Herschel, lui aussi, disait qu'une année pendant laquelle on avait rencontré cent heures de temps parfaitement beau était une bonne année, astronomiquement parlant. Le cyanomètre, le polariscope, permettent de juger de la pureté de l'air. M. Crova a trouvé aussi qu'un double verre jaune, qui éteint la couleur bleue du ciel, permet de voir les plus légers cirrhus se détachant sur un fond presque noir.

Pendant les rares journées vraiment belles, M. Crova a multiplié les mesures, afin de tracer les courbes horaires des intensités de la lumière. Ces courbes sont généralement plus régulières l'après-midi que dans la matinée, le maximum arrive avant midi. Cela tient évidemment à la marche de l'évaporation. Pendant l'hiver on rencontre des courbes plus symétriques, sans doute à cause de la sécheresse de l'air.

M. Crova reproduit trois séries d'observations obtenues dans de bonnes conditions. Celles du 8 janvier 1875 ont été faites à Montpellier, avec un pyrhéliomètre à eau; celles du 4 janvier 1876 aussi à Montpellier, mais avec l'actinomètre à alcool; celles du 5 octobre 1875, à Palavas, au bord de la mer, avec le pyrhéliomètre. Pour représenter les courbes horaires fondées sur ces observations, M. Crova emploie la formule empirique :

$$I = \frac{A}{(1 + a\varepsilon)^b},$$

qu'il préfère aux anciennes formules logarithmiques. Je doute que les physiciens adoptent cette nouvelle formule, car les nombres a, b ne sont point susceptibles d'une interprétation simple comme, par exemple, le coefficient de transparence p; ils changent brusquement d'un jour à l'autre, car M. Crova trouve :

	a	b	A
8 janvier 1875......	0.25058	1.1765	1.898
janvier 1876......	0.975	0.512	2.323
5 octobre 1875.....	1.615	0.430	2.133
4 mai 1838.........	0.0587	5	1.752

Enfin, les observations sont moins bien représentées par cette formule que par les formules logarithmiques, qui ont l'avantage de se rattacher directement à la théorie de l'absorptiou atmosphérique. On en jugera par deux exemples.

Voici d'abord les observations du 8 janvier 1876, la série la plus régulière. Pour abréger, je formerai des moyennes en réunissant ensemble les nombres qui correspondent à des épaisseurs très-peu différentes.

Je place en regard des intensités observées : 1° les nombres que j'ai calculés à l'aide de la formule :

$$I = 0.718 + 1.525\left(\frac{2}{3}\right)^{\varepsilon},$$

2° Ceux que donne la formule :

$$I = 1.694(0.887)^{\varepsilon},$$

Enfin 3° ceux qui résultent de la formule de M. Crova.

Épaiss.	Obs.	Première formule.	Diff.	Deuxième formule.	Diff.	Troisième formule (Crova).	Diff.
2.50	1.279	1.271	+8	1.255	+24	1.235	+44
2.75	1.220	1.218	+2	1.218	+2	1.192	+28
3.00	1.161	1.170	−9	1.182	−21	1.154	+7
4.00	1.026	1.019	+7	1.049	−23	1.030	−4
4.60	0.950	0.954	−4	0.976	−26	0.972	−22
5.40	0.891	0.889	+2	0.887	+4	0.909	−18
6.10	0.843	0.846	−3	0.815	+28	0.861	−18

Il saute aux yeux que la première formule s'écarte le moins des observations; elle donne 2.243 pour l'intensité primitive des rayons, et 1.735 pour l'intensité transmise verticalement par l'atmosphère ($\varepsilon = 1$); c'est les 0,77 de l'intensité primitive.

La série du 8 janvier 1875 est moins régulière, car vers midi la radiation s'est brusquement affaiblie, comme le montrent les chiffres suivants :

	Épaisseur.	Intensité.
$10^h.43^m$...........	2.77	1.079
$11^h.23^m$...........	2.53	1.088
$12^h.53^m$...........	2.54	1.060

Ici je n'ai réuni ensemble que les deux observations qui correspondent à des épaisseurs voisines de 3.4, et les deux qui correspondent à 5.9 et 6.1. Je place en regard les résultats du calcul fait 1° à l'aide de la formule :

$$I = 0.488 + 1.7\left(\frac{2}{3}\right)^{\varepsilon},$$

2° Par la formule :

$$I = 1.126(0.9)^{\varepsilon} + 1.470(0.5)^{\varepsilon},$$

3° Par la formule :

$$I = 1.653(0.847)^{\varepsilon},$$

4° Par la formule très-simple :

$$I = \frac{5}{2+\varepsilon},$$

Enfin 5° par la formule de M. Crova.

Épaiss.	Obs.	Première formule.	Diff.	DIFFÉRENCES — Deuxième formule.	Troisième formule.	Quatrième formule.	Cinquième formule.
2.53	1.088	1.098	−10	−29	+1	−16	+23
2.54	1.060	1.096	−36	−55	−25	−41	−3
2.77	1.079	1.041	+38	+22	+34	+31	+58
3.4	0.937	0.916	+21	+12	−5	+11	+18
4.1	0.795	0.810	−15	−23	−44	−25	−31
5.5	0.666	0.670	−4	+3	+1	−1	−19
6.0	0.628	0.638	−10	+7	+16	−3	−17

On trouve encore dans le Mémoire de M. Crova vingt-sept déterminations de l'intensité calorifique du soleil à midi vrai, obtenues dans les différents mois de l'année 1875, en dehors des trois séries d'observations qui ont fourni les courbes horaires de l'intensité pour trois journées exceptionnellement belles (5 octobre 1875, 8 janvier 1875, 4 janvier 1876). Voici quelques-uns des nombres trouvés pour midi vrai :

	Intensité.	ε
Montpellier, 8 janvier	1.09	2.76
— 6 février	1.13	2.15
— 29 mars	1.30	1.30
— 15 avril	1.34	1.22
— 5 mai	1.51	1.13
— 13 mai	1.19	1.11
— 10 juillet	1.28	1.09
Gignac, 4 septembre	1.17	1.25
Palavas, 5 octobre	1.27	1.58
Montpellier, 25 octobre	1.33	1.89
Palavas, 16 novembre	1.15	2.40
Montpellier, 31 décembre	1.15	2.83

On voit que la radiation atteint son maximum au mois de mai, et qu'elle a été plus faible au mois de juillet qu'au mois de mars ou d'avril, malgré l'élévation plus grande du soleil. Au commencement de septembre, la radiation s'affaibit encore d'une manière très-frappante, quoique le ciel ait été d'une grande pureté pendant les observations : ce minimum a précédé les pluies torrentielles du 11 au 14 septembre. Au mois d'octobre, au contraire, la radiation se relève d'une manière remarquable.

M. Crova conclut de l'examen de la courbe qui représente ses observations, qu'il y a une certaine analogie entre les variations annuelles et les variations diurnes de la radiation. La courbe des variations diurnes, dit-il, n'est pas symétrique par rapport au midi vrai et présente un maximum avant ce moment; de même celle des variations annuelles offre un maximum avant le solstice d'été.

Ces particularités tiennent sans doute à la tension variable de la vapeur d'eau, qui atteint généralement son maximum au mois de juillet (M. Crova ne donne que l'humidité *relative*, ou l'état hygrométrique de l'air, ce qui n'est pas la même chose).

Dans une note adressée à l'Académie des sciences le 12 mars dernier, M. Crova fait encore connaître les résultats comparatifs des mesures faites pendant les deux journées normales du 4 janvier et du 11 juillet 1876. Il a obtenu la quantité totale de chaleur versée par le soleil dans le cours de la journée, en traçant la courbe horaire sur une feuille de papier d'une épaisseur bien uniforme, et en pesant l'aire de la courbe après l'avoir découpée. D'autre part, M. Crova a construit, pour les mêmes jours, les courbes qui représentent les calories reçues par une surface horizontale, en multipliant les données de l'observation par le cosinus de la distance zénithale du soleil, et il a évalué de même l'aire de ces courbes. Le 11 juillet, l'observation a été faite près de la plage de Palavas. Voici les résultats :

	Durée du jour.	Chaleur reçue : Normalement.	Chaleur reçue : A la surface du sol.
4 janvier	9 heures	535.0	161.2
11 juillet	15 —	876.4	574.1
Rapport		0.61	0.28

Le 4 janvier, le maximum de l'insolation normale a été de 1.29 calories par minute et centimètre carré (de 0.53 pour le sol); le 11 juillet, le maximum a été de 1.21 calories (de 1.10 pour le sol).

Il résulte avec évidence de toutes ces recherches que l'intensité de la radiation aux limites de l'atmosphère ne saurait être déterminée avec certitude à l'aide des observations qui ont été faites jusqu'à ce jour, car le résultat dépend essentiellement de la manière dont ces

observations sont soumises au calcul. La formule de Bouguer, appliquée aux observations de Pouillet, ou à celles de Quetelet, ou encore à celles de M. Crova, donne toujours, à peu près, $A = 1.75$, tandis que la formule qui contient les deux constantes A et A_0 donne pour la somme $A + A_0$ des nombres qui le plus souvent sont supérieurs à 2.0.

D'un autre côté, M. Violle a trouvé $A = 2.5$, en introduisant dans la formule de Bouguer la tension de la vapeur d'eau, et Forbes à trouvé $A + A_0 = 2.8$. La question est donc loin d'être résolue.

Quant au coefficient de transparence moyen, il varie entre 0,5 et 0,9, suivant la manière dont on fait le calcul. Il est aussi plus faible quand l'instrument peut absorber une forte partie de la chaleur obscure mêlée aux radiations solaires, et il devient plus fort lorsqu'on mesure plutôt la chaleur lumineuse.

Pour la lumière proprement dite, Bouguer avait trouvé $p = 0.8123$ par des expériences photométriques directes. Ainsi, le 23 novembre 1725, il avait comparé l'éclat de la lune à celui d'une source terrestre en exposant à leurs rayons les deux moitiés d'un écran translucide, et en cherchant la distance où il fallait placer la source terrestre pour avoir des deux côtés le même degré d'illumination. La lune étant élevée de 66° 11′, son éclat égalait celui de quatre bougies de cire, placées à une distance de 41 pieds de l'écran; lorsqu'elle n'était plus qu'à 19° 16′ de l'horizon, elle égalait encore quatre bougies éloignées de 50 pieds. Les intensités étant en raison inverse du carré des distances, il s'ensuit que l'éclat de la lune avait diminué dans le rapport de 2500 à 1681, et en appliquant à ces données la formule de Bouguer, on trouve $p = 0.815$. En moyenne, Bouguer trouve $p = 0.8123$.

A Montsouris, M. Trépied a fait quelques expériences sur la transparence optique de l'atmosphère à l'aide du photomètre d'Arago, instrument fondé sur les propriétés de la lumière polarisée, qui permet de comparer l'éclat d'une étoile à l'éclairement des parties voisines du ciel. En choisissant quelques nuits pendant lesquelles le ciel était resté assez longtemps d'une pureté uniforme, M. Trépied a trouvé, par la comparaison des intensités photométriques d'une même étoile observée à des hauteurs différentes, les valeurs suivantes du coefficient de transparence :

16 décembre 1875........	$p = 0.88$	15 janvier 1876..........	$p = 0.73$
18 — —	0.88	20 — —	0.70
		24 — —	0.85
		29 — —	0.80

La moyenne est 0.83; nous avons vu que l'actinomètre à thermomètres conjugués avait donné $p = 0.875$. Cette valeur élevée du coefficient de transparence thermique peut s'expliquer de deux manières : 1° il est probable que les thermomètres dans le vide mesurent principalement la chaleur lumineuse du soleil, l'enveloppe extérieure de verre arrêtant les rayons de chaleur obscure; 2° les thermomètres n'étant pas abrités contre la lumière diffuse du jour, l'intensité de la radiation diminue moins vite avec la hauteur du soleil que lorsqu'on mesure seulement la force des rayons directs.

On emploie aussi, à l'Observatoire de Montsouris, l'actinomètre à pile thermo-électrique de M. Desains, et le cyanomètre polarisant d'Arago, qui permet de mesurer le degré de pureté de l'atmosphère par l'intensité de la couleur bleue du ciel; mais les résultats de ces recherches n'ont pas encore été publiés.

Il faut encore mentionner ici les expériences que H.-B. de Saussure a faites (1789) au moyen de son *diaphanomètre*. Ce sont deux disques noirs de diamètres très-différents (2 pouces et 2 pieds), collés au centre de disques blancs beaucoup plus larges. On mesure les distances où les deux taches cessent d'être distinguées a l'œil nu. Sans l'atmosphère, ces distances seraient dans le rapport de 1 : 12 (c'est du moins ce que l'on suppose); mais, en réalité, la distance où disparaît la plus grande des deux taches est diminuée par l'affaiblissement que subit la lumière dans la couche d'air interposée. Dans une expérience, les deux distances furent, par exemple, de 314 et de 3588 pieds, c'est-à-dire comme 1 : 11.427. M. H. Schlagintweit a repris ces expériences dans les Alpes tyroliennes; mais il est difficile d'en tirer des résultats numériques, parce qu'il faudrait tenir compte de l'accommodation de l'œil, qui dilate la pupille.

Action de la lumière sur les plantes.

L'action que les rayons diversement colorés exercent sur les parties vertes des feuilles a encore été, dans ces dernières années, l'objet des recherches d'un certain nombre de physiciens et de botanistes; mais les résultats auxquels ils sont arrivés ne laissent pas d'offrir de singulières contradictions.

On sait que M. Prillieux (1869) avait conclu de ses expériences que *tous* les rayons produisent le même effet, pourvu qu'ils aient *la même intensité lumineuse*; les différences constatées entre les quantités d'acide carbonique décomposé par les feuilles sous l'influence des diverses couleurs du spectre ne tiennent, d'après M. Prillieux, qu'à l'inégale intensité des rayons employés par les observateurs. M. Baranetzki (1871) était venu confirmer ce résultat; mais M. Dehérain, en répétant les mêmes expériences avec plus de précision, n'a pas trouvé que la conclusion de M. Prillieux fût justifiée (1). M. Prillieux faisait usage du procédé de M. Julius Sachs, lequel consiste à compter le nombre des bulles gazeuses qui se dégagent de la coupe fraîche d'un rameau de plante marécageuse, qu'on expose au soleil dans une dissolution d'acide carbonique; mais ce procédé de mesure n'offre aucune garantie d'exactitude, et il vaut toujours mieux recueillir le gaz en quantité suffisante pour qu'il soit mesuré en centimètres cubes et analysé.

Pour obtenir des lumières colorées de même intensité optique, M. Prillieux plaçait les flacons qui contenaient les plantes dans des manchons renfermant des dissolutions rouges, bleues, jaunes, etc., également transparentes, c'est-à-dire donnant des ombres de même intensité lorsqu'on les plaçait, dans une chambre obscure, devant une bougie. Mais là encore il faut compter avec deux sources d'erreur : il est difficile d'apprécier l'intensité relative de deux ombres diversement colorées, et les dissolutions violettes ou bleues, pour devenir aussi limpides que des dissolutions jaunes, doivent être tellement diluées qu'elles laissent passer de la lumière blanche. M. Dehérain a cherché à éviter cette dernière cause d'erreur en employant des liquides plus opaques. En faisant usage d'une dissolution orangée de chlorure de fer, d'une dissolution rouge vif de carmin dans l'ammoniaque, d'une dissolution verte de chlorure de cuivre, et d'une dissolution bleue de sulfate de cuivre ammoniacal, il a trouvé, par exemple, les volumes de gaz suivants, dégagés en une heure pour 20 grammes de feuilles de *potamogeton crispus* :

Lumière	orangée	67	centimètres	cubes.
—	rouge	43	—	—
—	verte	14	—	—
—	bleue	10	—	—

M. Dehérain conclut de ses expériences que certaines couleurs ont réellement une action spécifique sur les végétaux, et que les rayons les plus efficaces sont les jaunes, comme l'avait annoncé M. Draper en 1844. C'est aussi la conclusion à laquelle s'arrête M. W. Pfeffer, qui a exécuté, en 1871, une série d'expériences sur la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles, au laboratoire de botanique de Wurzbourg, que dirige M. J. Sachs (2). M. Pfeffer trouve, par exemple, que la lumière que laisse passer une dissolution de bichromate de potasse, et qui renferme les rayons rouges, orangés, jaunes et verts, produit un effet représenté par le chiffre 88,6, tandis qu'avec une solution de rouge d'aniline, qui ne laisse passer que les rayons rouges et orangés, on obtient un effet égal à 32,1; il en conclut que la différence, 56,5, représente l'effet des rayons jaunes et verts. Mais il est évident que, dans ce calcul, on oublie de tenir compte de l'intensité relative des deux lumières employées. Les rayons rouges du bichromate étaient probablement beaucoup plus intenses que ceux du rouge d'aniline, qui absorbe en partie les rayons compris entre les raies C et D. Au surplus, M. Pfeffer a constaté aussi que la lumière qui avait traversé une solution de chlorophylle n'exerçait plus qu'une faible action sur les feuilles; or cette solution laisse passer les rayons

(1) *Cours de chimie agricole*, Paris, 1873. Hachette.
(2) *Arbeiten des botanischen Instituts in Würzburg*, 1871.

jaunes en grande partie, puis les rayons verts et le rouge extrême, tandis qu'elle absorbe le rouge moyen (la bande d'absorption principale se trouve entre les raies B et C); il semblerait donc que ce ne sont pas les rayons jaunes, mais bien les rayons rouges moyens qui ont le plus d'effet sur les végétaux.

C'est précisément ce que soutient M. E. Lommel, dans un Mémoire publié en 1871 dans les *Annales de Poggendorff*, et dans un second travail publié en 1872 (1). D'après M. Lommel, les rayons les plus efficaces sont ceux qui correspondent aux bandes d'absorption de la chlorophylle, et notamment les rayons compris entre les raies B et C de Fraunhofer; d'autres maxima secondaires de l'effet chimique correspondent aux bandes d'absorption qui existent dans l'orangé (près de la raie D), dans le jaune, le vert, le violet. M. Lommel a vérifié cette conclusion théorique en exposant deux semis de fèves à la lumière tamisée par deux combinaisons de verres de couleur, dont l'une (verres rouge et bleu) ne laissait passer que le rouge extrême, depuis A jusqu'à B, l'autre (verres rouge et violet) le rouge moyen. Au bout d'une semaine, les plantes exposées aux rayons rouges extrêmes s'étaient étiolées, tandis que celles qui recevaient les rayons rouges moyens s'étaient vigoureusement développées, bien que cette lumière rouge fût si sombre qu'on voyait à peine les plantes du dehors.

M. Lommel rappelle, à ce propos, que le vert du feuillage renferme le rouge extrême, mais non pas le rouge moyen, parce que les feuilles renvoient les rayons rouges extrêmes et absorbent les rayons rouges moyens; c'est pour cela que le feuillage paraît d'un rouge de corail lorsqu'on le regarde à travers un verre bleu qui laisse passer le rouge extrême, tandis qu'il paraît noir à travers une combinaison de verres qui ne transmet que le rouge moyen. Cette remarque avait été déjà faite par sir John Herschel (*Phil. trans.*, 1842). M. Simler, M. Lommel, M. Tyndall, l'ont faite à leur tour; c'est le principe des instruments appelés *erythroscope, melanoscope*, etc., et qui ne sont autre chose que des lunettes à verres colorés. — Ajoutons que, d'après sir John Herschel, la couleur verte que l'on tire des feuilles s'altère principalement sous l'influence des rayons rouges.

Le docteur N.-J.-C. Muller (2) a constaté à son tour, par des expériences tout à fait analogues à celles de M. Draper, que le maximum absolu d'effet chimique se produit sous l'influence du rouge moyen (compris entre les raies B et C) et qu'un maximum secondaire existe dans l'orangé (près de la raie D). Ces maxima correspondent aux bandes d'absorption de la chlorophylle. M. Muller a encore trouvé que les feuilles qui absorbent avec le plus d'énergie les rayons rouges de B à C, lorsqu'on les place en travers d'un faisceau lumineux, sont celles qui possèdent le pouvoir assimilant le plus grand.

M. Timiriasef, qui était arrivé, en 1869, à des résultats analogues, en a exagéré la portée en admettant qu'en général ce sont les rayons les plus chauds qui exercent la plus forte action sur les plantes.

M. Gerland (3) et M. Wolkoff (4), dans leurs recherches concernant l'influence de la lumière sur la chlorophylle, ne se rangent pas à cet avis. M. Gerland place toujours le maximum d'effet chimique dans le jaune, en s'appuyant sur les expériences de Draper, de Sachs, de Pfeffer, etc. M. Wolkoff a constaté, par des expériences photométriques, que la bande d'absorption I de la chlorophylle (rouge) ne représente pas l'absorption la plus forte : l'absorption est plus absolue dans la région la plus éclairante, vers les bandes V et VI, et le maximum d'absorption est dans le violet, dans la région comprise entre les raies F et H. Le spectre d'absorption de la chlorophylle a été étudié notamment par MM. Hagenbach, Schœnn, Gerland, Wolkoff, Chautard, L. Liebermann (*Bulletin de l'Académie de Vienne*, 1875). On voit que la question est loin d'être définivement résolue.

---

(1) On doit à M. Lommel d'importantes recherches théoriques et expérimentales sur la fluorescence; il conteste la généralité de la loi de Stokes, d'après laquelle le rayon fluorescent a toujours une réfrangibilité moindre que celle du rayon excitateur. D'après M. Lommel, le rouge de naphtaline n'obéit pas à cette loi. — *Annales de Poggendorff*, 1871, 1876, 1877.

(2) *Botanische Untersuchungen*. Heidelberg, 1872.

(3) *Annales de Poggendorff*, 1871.

(4) *Botanische Zeitung*, 1876, n° 48.

Mentionnons, pour terminer, les expériences de M. Kraus(1) sur la végétation dans la lumière colorée, qui tendent à confirmer l'action prépondérante des rayons jaunes, et celles de M. Wiesner (2) sur le rôle que la lumière joue dans la transpiration des plantes : elles prouvent que ce sont encore les rayons absorbés par la chlorophylle qui produisent l'effet le plus marqué.

La pourpre visuelle.

Moser avait émis, dès 1842, l'hypothèse que la couche sensible de la rétine de l'œil est un appareil photochimique. Cette hypothèse est confirmée par les récentes expériences de M. Boll et de M. Kühne. M. Boll, professeur de physiologie à l'Université de Rome, a communiqué à l'Académie des sciences de Berlin, au mois de novembre 1876, ce fait, découvert par lui, que la couche des bâtonnets de la rétine vivante est, non pas incolore, mais rouge pourpre; qu'elle se décolore sous l'action de la lumière, mais que la couleur rouge se reproduit incessamment dans l'obscurité; on la retrouve encore quelques instants après la mort, si l'œil n'a pas été soumis à un éblouissement prolongé.

M. Kühne, professeur à l'Université de Heidelberg, reprit les expériences de M. Boll. Il a trouvé que la « poupre visuelle » se maintient dans l'œil mort à l'abri de la lumière ou dans une chambre obscure, éclairée seulement par une flamme de soude ; à la lumière du gaz, elle s'efface au bout d'une demi-heure. Une rétine de grenouille, préparée dans la chambre obscure, se montre encore colorée vingt-quatre ou quarante-huit heures après la préparation, si on la porte au grand jour. La lumière orangée, la lumière rouge transmise par une couche de sang, n'agissent pas sur la pourpre visuelle de la rétine ainsi préparée; la lumière verte est celle qui produit le plus d'effet. Une fois la rétine décolorée, on ne peut lui restituer sa couleur. La vitalité des tissus est nécessaire pour la reproduction de la pourpre visuelle.

M. Kühne a fait des tentatives d'*optographie* ou de photographie rétinienne avec des lapins albinos. Après avoir maintenu pendant 3 minutes la tête d'un lapin vivant près d'un carré lumineux, découpé dans le volet d'une chambre noire, il décapita l'animal, ouvrit les yeux, et les mit dans une solution d'alun. Le lendemain matin, les deux rétines furent disséquées. On y trouva, sur un fond rose, une image très-nette du carré lumineux. Les deux images avaient 1 millimètre de côté; elles s'effacèrent à mesure que la rétine se décolora.

Les *Annales d'oculistique*, en parlant de ces expériences, ont reproché à M. Kühne de s'être emparé de la découverte de M. Boll sans lui laisser le temps de la poursuivre. « Tout le mérite de la découverte de la coloration pourpre de la rétine, dit l'éditeur des *Annales*, appartient à M. le professeur Boll, *avec toutes ses conséquences*, dont M. Kühne nous paraît s'être prématurément emparé. M. Boll avait évidemment entrevu toutes ces conséquences, et il eût été de bon goût, nous semble-t-il, de lui laisser le temps de les dérouler à l'aise. »

Dans le journal anglais la *Nature*, M. Arthur Gamgee relève cette sortie, qu'il trouve d'autant moins justifiée que la coloration rouge des bâtonnets avait été déjà signalée par Leydig en 1857, puis par Max Schultze en 1866.

Ajoutons que, tout récemment, M. Kühne a réussi à *isoler* la pourpre visuelle. Cette substance n'est soluble que dans la bile (dans un glyco-cholate) ; la solution filtrée est d'un beau rouge carmin ; exposée à la lumière, elle prend d'abord une teinte brun chamois, puis se décolore.

Nouvel observatoire.

Un prélat hongrois, S. E. l'archevêque Louis de Haynald, fait construire à ses frais un observatoire astronomique à Kalocsa, sa résidence (latit. 46°31′, longitude 16°32′). L'établissement formera une dépendance du Collége des jésuites. Les instruments sont : un teles-

(1) *Botanische Zeitung*, 1876, n° 32.
(2) *Bulletin de l'Académie des sciences de Vienne*, 1876.

cope de Browning, un petit réfracteur de Merz (4 pouces), un instrument des passages de Cooke et fils, etc. C'est M. de Konkolly qui dirige l'installation du nouvel observatoire ; on sait que cet amateur s'est déjà bâti lui-même un observatoire, très-bien fourni d'instruments, dans sa propriété d'O-Gyalla. Ajoutons que Mgr de Haynald avait déjà consacré des sommes considérables à des recherches de botanique ; c'est un protecteur éclairé des sciences.

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

Sur une nouvelle synthèse de l'aldéhyde éthylsalicylique.

Par M. Christian Gœttig.

M. Perkin avait obtenu l'aldéhyde éthylsalicylique $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ COH \end{array} \right.$ en traitant l'aldéhyde salicylique sodique par l'iodure d'éthyle ; l'auteur l'a préparée en distillant un mélange à parties égales d'éthylsalicylate et de formiate de calcium par portions de 10 grammes.

$$\underbrace{\left(C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ COO \end{array} \right)^2 \right\} Ca}_{\text{Ethylsalicylate de calcium.}} + \underbrace{Ca(CHO^2)^2}_{\text{Formiate de calcium.}} = 2\,CaCO^3 + \underbrace{2\,C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ COH \end{array} \right.}_{\text{Aldéhyde éthylsalicylique.}}$$

Elle bout entre 246°,5 et 249 degrés ; elle réduit les sels d'argent en dissolution alcaline.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 8.)

Sur l'anthragallol.

Par M. C. Seuberlich.

Trois dérivés de l'anthraquinone, l'anthraflavone, l'anthrachrysone et l'acide rufigallique, ont déjà été obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur les acides oxybenzoïques, et l'anthraquinone elle-même se forme en petite quantité en déshydratant l'acide benzoïque par l'anhydride phosphorique. L'auteur a fait réagir l'acide sulfurique sur un mélange d'acide gallique et benzoïque et a obtenu un isomère de la purpurine, $C^{14}H^8O^5$, l'anthragallol.

Pour le préparer, on mélange 1 partie d'acide gallique, 2 parties d'acide benzoïque et 20 parties d'acide sulfurique et l'on chauffe le mélange lentement et progressivement jusqu'à 125 degrés. Au bout de huit heures, la réaction est terminée ; on laisse refroidir et on verse le produit dans une grande quantité d'eau froide. Le précipité floconneux brûnâtre, épuisé à plusieurs reprises par l'eau bouillante, ne contient que de l'anthragallol et une petite quantité d'acide rufigallique. On le fait bouillir avec de l'alcool faiblement acidulé tant que la liqueur filtrée laisse encore déposer, par le refroidissement, des cristaux. Ceux-ci, recristallisés une ou deux fois, forment l'anthragallol pur ; on obtient 40 pour 100 du rendement théorique.

L'anthragallol se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable avec une coloration brune ; il est peu soluble dans l'eau et le chloroforme. Dans l'acide sulfurique il se dissout en brun foncé ; l'eau le reprécipite inaltéré. L'alun bouillant le dissout en brun ; en refroidissant, il se précipite en partie à l'état de combinaison avec l'alumine. La soude et la potasse le dissolvent avec coloration verte qui, à l'air, passe au jaune brun. A l'abri de l'air ces dissolutions restent au contraire inaltérées.

L'ammoniaque concentrée le dissout également.

Vers 290 degrés il se sublime en aiguilles orangées sans fondre ; il fond à une température plus élevée en se décomposant partiellement.

Une dissolution alcoolique d'anthragallol, additionnée d'acétate de plomb, donne un précipité violet foncé de la composition $C^{14}H^5O^5 . Pb^2 . C^2H^3O^2$.

Chauffé pendant six à huit heures avec l'anhydride acétique au réfrigérant à reflux, l'anthragallol donne un dérivé triacétylé $C^{14}H^5O^5(C^2H^3O)^3$, qui cristallise dans l'acide acétique contenant de l'anhydride en aiguilles jaunâtres fusibles entre 171 et 175 degrés.

Le triacétylanthragallol est insoluble dans la potasse étendue froide; la potasse bouillante régénère d'une manière quantitative l'anthragallol; l'eau bouillante, additionnée d'un peu d'acide acétique, forme des produits moins acétylés, solubles en rouge dans la potasse étendue.

L'acide nitrique le convertit en acide phtalique. On dissout 5 grammes d'anthragallol dans l'acide sulfurique, on précipite par l'eau froide et on porte le précipité encore humide et suspendu dans 400 centimètres cubes d'eau dans un mélange de 50 centimètres cubes d'acide nitrique et 200 centimètres cubes d'eau et l'on chauffe à 80 degrés jusqu'à ce que tout soit dissous. On évapore alors à sec et on reprend le résidu par l'eau bouillante qui dissout l'acide phtalique, qu'on purifie par transformation en sel de chaux et sublimation. L'auteur a obtenu aussi l'anthragallol en chauffant peu à peu jusqu'à 160 degrés 1 partie de pyrogallol, 2 parties d'anhydride phtalique avec 50 parties d'acide sulfurique. Le produit versé dans l'eau donne des flocons noirâtres qu'on épuise par l'eau bouillante; on suspend le résidu dans l'eau froide et on agite avec l'éther qui dissout l'anthragallol.

Par réduction avec l'amalgame de sodium, l'anthragallol paraît fournir de l'alizarine. Si cela se confirmait sa constitution serait exprimée par la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} -CO-C- \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ -CO-C- \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} OH \quad OH \\ C = C \\ \quad\;\;\; \| \\ C = COH \\ H \end{array} \right.$$

car deux trihydroxylanthraquinones 1, 2, 4 et 1, 2, 3 contenant les trois OH dans le même noyau peuvent seulement dériver de l'alizarine 1, 2 et dans la purpurine, ainsi que l'ont démontré MM. Baeyer et Caro, ces groupes sont dans la position 1, 2, 4.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 38.)

Sur l'action de l'hydrogène naissant sur la thiobenzamide.

Par M. August Bernthsen.

Par l'action de l'amalgame de sodium sur la thiobenzamide en dissolution alcoolique étendue, l'auteur a obtenu la thialdéhyde benzoïque, la même qui se forme, d'après M. Klinger, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'aldéhyde benzoïque.

$$\underbrace{C^6H^5 - C \left\{ \begin{array}{l} = S \\ - AzH^2 \end{array} \right\}}_{\text{Thiobenzamide.}} + 2H = \underbrace{C^6H^5 - C \left\{ \begin{array}{l} = S \\ - H \end{array} \right\}}_{\text{Thialdéhyde benzoïque.}} + AzH^3.$$

A côté de celle-ci il se forme un autre corps contenant à la fois du soufre et de l'azote.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 36.

Sur quelques composés contenus dans la créosote du goudron de hêtre.

Par MM. Ferd. Tiemann et Benno Mendelsohn.

La fraction acide de la créosote bouillant vers 220 degrés contient surtout deux composés, le créosol et le phlorol. Si l'on mélange 1 partie de cette huile avec 1 partie d'éther et qu'on ajoute 1 $^1/_2$ à 2 parties de potasse en dissolution alcoolique saturée, la plus grande partie du créosol se précipite à l'état de sel de potassium. Le phlorol et une partie du créosol potassiques restent en dissolution.

Le *méthylcréosol* $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} - CH^3 \\ - OCH^3 \\ - OCH^3 \end{array} \right.$ se transforme par les oxydants en acide diméthyl-protocatéchique $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} - COOH\ (1) \\ - OCH^3\ (3) \\ - OCH^3\ (4) \end{array} \right.$.

L'*acétylcréosol* $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} - CH^3 \\ - OCH^3 \\ - OC^2H^3O \end{array} \right.$ obtenu en chauffant le créosol au réfrigérant à reflux avec l'anhydride acétique est une huile incolore bouillant entre 246 et 248 degrés. Il est insoluble dans l'eau et ne se dissout que par ébullition prolongée dans la potasse étendue en régénérant du créosol. Suspendu dans l'acide acétique étendu et additionné vers 70 à 80 degrés d'une solution au dixième de permanganate de potasse, il se transforme en acide vanillique fusible à 207 degrés.

L'éther éthylique de l'acide vanillique $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} - COOH\ (1) \\ - OCH^5\ (3) \\ - OH\ (4) \end{array} \right.$ que les auteurs ont préparé à cette occasion en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la dissolution alcoolique de l'acide est une masse cristalline blanche fusible à 44 degrés. Il bout vers 291-293 degrés et se dissout dans les alcalis concentrés à froid sans altération ; à chaud il est saponifié.

La constitution de l'acide vanillique ayant été établie par des recherches antérieures, celle du créosol en dérive naturellement.

Le phlorol C^8H^9OH peut être un éthyl ou diméthylphénol ; l'oxydation devait décider cette question. Le phlorol contenu dans les eaux-mères du créosol potassique fut transformé au moyen de l'iodure de méthyle en méthylphlorol, qui bout vers 200 degrés, et celui-ci oxydé par ébullition avec une dissolution de permanganate de potasse (1 à 40). L'acide méthylé, retiré de la dissolution aqueuse par l'éther, ne se laissait pas purifier et présentait les caractères d'un mélange ; il fut saponifié par une courte fusion avec la potasse. L'acide chlorhydrique précipite de la dissolution alcaline un acide qui, par sa composition et toutes ses propriétés, se trouva être identique avec l'acide oxyphtalique préparé par M. Ost, au moyen de l'acide salicylique (1). Des eaux-mères l'éther retira de l'acide protocatéchique. D'après cette transformation, le phlorol est caractérisé comme un oxyxylène $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} - CH^3 \\ - CH^3 \\ - OH \end{array} \right.$; il est isomère et non identique avec le phlorol obtenu par MM. Kœrner et Corbetta par distillation sèche du phlorétate de chaux, celui-ci étant un éthyl-phénol $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH\ (1) \\ C^2H^5\ (4) \end{array} \right.$.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 57.)

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde paroxybenzoïque.

Par MM. Ferd. Tiemann et Hermann Herzfeld.

L'aldéhyde paroxybenzoïque $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} COH\ (1) \\ OH\ (4) \end{array} \right.$ fut préparée d'après la méthode de MM. Tiemann et Reimer (2). On obtient le meilleur rendement en employant 10 parties de phénol, 60 parties de soude dissoute dans au moins le double poids d'eau et un peu plus que la quantité théorique de chloroforme ; 100 grammes de phénol donnent en moyenne 10 grammes d'aldéhyde.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 513.

(2) *Moniteur scientifique*, février 1877, p. 192.

Traitée par l'iodure de méthyle et la potasse, l'aldéhyde paroxybenzoïque fournit l'aldéhyde anisique $C^6H^4 \begin{cases} COH\ (1) \\ OCH^3\ (4) \end{cases}$.

L'*aldéhyde paroxybenzoïque acétylée* $C^3H^4 \begin{cases} COH \\ OC^2H^3O \end{cases}$ s'obtient en suspendant dans l'éther 3 parties de la combinaison potassique de l'aldéhyde et l'abandonnant pendant vingt-quatre heures avec 2 parties d'anhydride acétique, en ayant soin d'agiter fréquemment. C'est un liquide bouillant à 264-265 degrés et ne se solidifiant pas encore à —21. Avec le sulfite acide de soude elle forme une combinaison peu soluble; l'acide sulfurique la dissout avec une coloration rouge qui, à la longue ou par dilution avec l'eau, passe au violet. La potasse la décompose facilement en aldéhyde paroxybenzoïque et acide acétique.

L'*aldéhyde acéto-paroxybenzoïque acétylée* $C^6H^4 \begin{cases} - CH \begin{cases} - OC^2H^3O \\ - OC^2H^3O \end{cases} \\ - OC^2H^3O \end{cases}$ s'obtient en chauffant pendant trois à quatre heures au réfrigérant à reflux 1 partie d'aldéhyde et 3 parties d'anhydride acétique. On traite le produit par l'eau qui abandonne une huile cristallisant rapidement. On dissout les cristaux dans l'éther, on agite avec une dissolution de bisulfite de soude pour enlever l'aldéhyde non transformée, on distille l'éther et on purifie le résidu par cristallisation. L'acéto-aldéhyde acétylée cristallise en prismes blancs plats, groupés concentriquement, fusibles à 93-94 degrés, très-solubles dans l'éther et l'alcool bouillant, moins solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau. La potasse alcoolique régénère l'aldéhyde.

L'*acide acétylparacumarique* $C^6H^4 \begin{cases} - CH = CH - COOH \\ - OC^2H^3O \end{cases}$ se forme quand on chauffe pendant quelques heures au réfrigérant à reflux 8 parties d'aldéhyde paroxybenzoïque, 5 parties d'acétate de soude sec et 20 parties d'anhydride acétique. On épuise la masse par l'eau froide et on purifie le résidu par cristallisation dans l'eau bouillante. Il se présente alors sous forme d'aiguilles enchevêtrées fusibles vers 195 degrés et se sublimant déjà avant; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et l'eau bouillante, presque insoluble dans l'eau froide, la benzine et le chloroforme. La potasse le transforme en

Acide paracumarique $C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - COOH \\ - OH \end{cases}$ cristallisant dans l'eau bouillante en aiguilles blanches fusibles à 206 degrés, et identique à l'acide préparé au moyen de l'aloès. Par l'amalgame de sodium, il est transformé en acide hydroparacumarique, fusible à 125 degrés.

D'une manière analogue, l'aldéhyde benzoïque chauffé avec l'acétate de soude et l'anhydride acétique fournit de l'acide cinnamique

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 63.)

Sur la synthèse de la coumarine au moyen de l'aldéhyde salicylique.

Par LES MÊMES.

M. Perkin a obtenu la coumarine $C^6H^4 \begin{cases} - CH = C \\ \qquad\quad\ \ | \\ - O - \ \ CO \end{cases}$ en chauffant ensemble l'aldéhyde salicylique, l'acétate de soude et l'anhydride acétique. Les auteurs ont répété cette expérience dans l'espérance d'isoler l'acide acétylorthocoumarique dont ils supposaient la formation intermédiaire, et ils y ont en effet réussi.

L'*acide acétylorthocoumarique* $C^6H^4 \begin{cases} - CH = CH - COOH\ (1) \\ - OC^2H^3O\ (2) \end{cases}$ se forme quand on chauffe pendant quelques heures au réfrigérant à reflux 3 parties d'aldéhyde salicylique, 5 parties d'anhydride acétique et 4 parties d'acétate de soude. En ajoutant de l'eau on obtient une huile présentant fortement l'odeur de la coumarine qu'on dissout dans l'éther. L'extrait éthérique agité avec une dissolution étendue de carbonate de soude lui abandonne un acide cristallisable, soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, fondant à 146 degrés et se

caractérisant par l'analyse et ses transformations comme acide acétylorthocoumarique. La potasse le convertit en

Acide orthocoumarique $C^6H^4 \begin{cases} - CH = CH - COOH & (1) \\ - OH & (2) \end{cases}$ fusible à 207-208 degrés. Divers auteurs ont indiqué pour cet acide un point de fusion moins élevé; cela provient de ce que des traces de coumarine y adhèrent très-énergiquement et abaissent alors de beaucoup le point de fusion. L'acide paracoumarique se dissout dans les alcalis sans coloration; l'acide orthocoumarique, au contraire, forme une solution jaune à la lumière transmise et présentant une fluorescence verte très-caractéristique.

L'*acide hydrorthocoumarique* (*mélilotique*) $C^6H^4 \begin{cases} - CH^2 - CH^2 - COOH & (1) \\ - OH & (2) \end{cases}$ se forme quand on chauffe pendant trois quarts d'heure 1 partie d'acide orthocoumarique, 40 parties d'amalgame de sodium solide et 40 parties d'eau. Le rendement est de 70 à 75 pour 100 du théorique. Il fond à 82-83 degrés et est identique avec l'acide mélilotique naturel et avec celui préparé au moyen de la coumarine. La solution aqueuse prend avec le perchlorure de fer une coloration bleue fugace.

L'acide acétylorthocoumarique chauffé un peu au-dessus de son point de fusion dégage de l'acide acétique et se transforme en coumarine.

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{Bmatrix} - CH = CH - COOH \\ - OC^2H^3O \end{Bmatrix}}_{\text{Acide acétylorthocoumarique.}} + \underbrace{C^6H^4 \begin{Bmatrix} - CH = CH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ - O - \quad CO \end{Bmatrix}}_{\text{Coumarine.}} \quad \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}}$$

Les auteurs n'ont pas réussi à transformer l'acide coumarique lui-même en coumarine par l'action de la chaleur; la décomposition va plus loin.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 283.)

Sur quelques dérivés du phénanthrène.

Par M. Reinhard Struve.

La dinitrophénanthrène-quinone, préparée d'après la méthode de M. Graebe, traitée par les oxydants énergiques, se transforme en acide dinitrodiphénique $C^{12}H^6(AzO^2)^2(COOH)^2$ qui se présente sous forme d'une poudre blanche légère ou de cristaux incolores contenant 1 molécule d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide et l'éther, plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Le sel de baryum $C^{12}H^6(AzO^2)^2(CO^2)^2Ba + 6H^2O$ cristallise dans l'eau en jolis prismes effilés groupés concentriquement.

Avec les agents réducteurs on obtient l'acide *diamidodiphénique* $C^{12}H^6(AzH^2)^2(COOH)^2$ sous forme d'une poudre blanche amorphe insoluble dans tous les dissolvants usuels, et par conséquent difficile à purifier; il fond à 250-251 degrés. Le sel d'argent est une poudre blanche; le sel d'ammoniaque est très-soluble.

Le chlorhydrate de l'acide distillé avec la chaux sodée fournit du diamidodiphényl $C^{12}H^8(AzH^2)^2$ qu'on purifie par cristallisation dans l'eau; il fond vers 155-157 degrés. Avec l'eau chlorée il se colore d'abord en bleu, puis la dissolution devient verte et à la fin rouge brune; avec le ferricyanure de potassium, elle donne un précipité bleu soluble dans l'eau bouillante et les acides. Il est probablement isomère et non identique avec la benzidine.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 75.)

Sur les produits de décomposition de l'éther succinylosuccinique.

Par M. F. Hermann.

L'éther diéthylique de l'acide succinylosuccinique, décrit autrefois par l'auteur (1),

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1039.

$$\begin{array}{l} CH^2 - CO - CH - COOC^2H^5 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH^2 - CO - CH - COOC^2H^5 \end{array}$$

se décompose très-facilement en dissolution alcaline à l'abri de l'air, en formant l'*éther monéthylique de l'acide succinylosuccinique* $\begin{array}{l} CH^2 - CO - CH - COOC^2H^5 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH^2 - CO - CH - COOH \end{array}$ qui se précipite par l'acide acétique, l'*acide succinylosuccinique*, précipitable seulement par les acides minéraux et l'*hydroquinone* $\begin{array}{l} CH = COH - CH \\ | \qquad\qquad \| \\ CH = COH - CH \end{array}$ qu'on obtient en soumettant les eaux-mères évaporées à la distillation sèche.

L'*éther monéthylsuccinylosuccinique* est une poudre blanche verdâtre, à réaction faiblement acide, peu soluble dans l'alcool et l'éther à froid, encore moins dans l'eau froide. La dissolution est colorée en violet intense par le perchlorure de fer. Il fond à 98 degrés en dégageant de l'acide carbonique et se transformant en l'*éther éthylique de l'acide succinylopropionique*

$$\begin{array}{l} CH^2 - CO - CH - COOC^2H^5 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH^2 - CO - CH^2 \end{array}$$

liquide oléagineux d'une saveur amère très-intense et peu odorant, soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau, ne distillant pas sans altération et se colorant en violet par le perchlorure de fer.

L'*acide succinylosuccinique* se présente sous forme de cristaux microscopiques; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Le perchlorure de fer le colore en violet. L'eau bouillante le décompose avec dégagement d'acide carbonique.

La matière contenue dans les eaux-mères et qui, par distillation sèche, fournit l'hydroquinone, n'a pu être obtenue dans un état de pureté suffisant pour l'analyse. Par les oxydants elle ne fournit que des traces de quinone, mais le brome la transforme facilement en tribromoquinone et bromanile.

Quand on fait passer dans la dissolution alcaline de l'éther un courant d'air pendant trois ou quatre heures, on obtient à côté des deux premières substances mentionnées ci-dessus un acide de la formule $C^8H^6O^6$ qui, par la potasse fondante, est transformé en hydroquinone, et doit, par conséquent, être considéré comme *acide hydroquinodicarbonique*.

$$\begin{array}{l} CH = C.OH - C - COOH \\ | \qquad\qquad\quad\;\; \| \\ CH = C.OH - C - COOH \end{array}$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 107.)

ÉTUDE SUR LA MALADIE CHARBONNEUSE

Par MM. Pasteur et Joubert.

Au mois d'août 1850, M. Rayer, rendant compte des recherches qu'il avait faites en collaboration de M. Davaine sur la contagion de la maladie appelée *sang de rate*, dit :

« Il y avait en outre dans le sang de petits corps filiformes, ayant environ le double en longueur du globule sanguin. Ces petits corps n'offraient point de mouvement spontané. »

Telle est, quoiqu'on l'ait souvent contesté, la date véritable de la première observation sur les corps bactériformes dans la maladie charbonneuse. J'ai donné aux recherches bibliographiques sur ce point d'histoire de la science une attention minutieuse, parce que M. Davaine, qui a été, par ses travaux sur le charbon et la septicémie, l'un des promoteurs les plus autorisés des questions que soulève aujourd'hui en médecine et en chirurgie le rôle des éléments figurés microscopiques, nous a appris que, s'il était revenu en 1863 sur son observation de 1850, c'était à la suite des réflexions que lui avait suggérées la lecture de ma communica-

tion de 1861, sur la fermentation butyrique. J'annonçais alors à l'Académie que le ferment de cette fermentation, loin d'être une matière albuminoïde en voie de décomposition spontanée, comme on le croyait, était formé par des vibrions qui offrent les plus grandes analogies avec les corps filiformes du sang des animaux charbonneux.

A cette même époque de 1863, une autre circonstance dut aiguillonner la sagacité de M. Davaine, quoiqu'à son insu peut-être. Je venais de démontrer (20 avril 1863) que dans l'état de santé le corps des animaux est fermé à toute introduction de germes extérieurs. J'avais réussi à extraire de l'intérieur du corps, à l'abri des poussières atmosphériques et de leurs germes, du sang et de l'urine, et ces liquides s'étaient conservés sans manifester la moindre putréfaction au contact de l'air pur.

Peu d'années après, je reconnus qu'une des affections les plus graves du ver à soie était la conséquence de la fermentation anormale de la feuille de mûrier dans le canal intestinal, fermentation produite par des organismes divers, et notamment par ces mêmes vibrions, agents actifs de la putréfaction des matieres animales. Au sujet de ces vibrions et de leurs germes, je vis alors qu'il existe chez ces petits êtres une sorte de parthénogénèse. Après qu'ils se sont reproduits pendant un certain temps par division spontanée, on voit apparaître çà et là dans leur substance, jusque-là translucide et homogène en apparence, un ou plusieurs corpuscules plus réfringents que le restant du corps. Celui-ci se résorbe peu à peu autour de ces noyaux.

Dès lors, à la place de la multitude de petits bâtonnets simples ou articulés en voie de division spontanée qui composent un champ de vibrions baguettes, on ne rencontre plus qu'un amas de points brillants, une poussière de petits grains de 1 à 2 millièmes de millimètre de diamètre. J'ai montré que ces corpuscules peuvent subir une dessiccation prolongée sans périr, et que la poussière infectieuse qui en résulte, répandue artificiellement sur la feuille du mûrier, peut aller faire fermenter celle-ci dans le canal intestinal et provoquer la maladie et la mort de l'insecte.

Dans un Mémoire remarquable, publié en 1876, le docteur Koch a constaté que les petits corps filiformes découverts par M. Davaine peuvent passer à l'état de corpuscules brillants après s'être reproduits par scission, puis se résorber comme je viens de le dire pour les vibrions, et que ces corpuscules peuvent régénérer dans le sérum et l'humeur de l'œil les petites baguettes pleines, et, de même que dans la maladie dite *flacherie des vers à soie*, on doit penser que ces corpuscules peuvent passer d'une année à l'autre sans périr, prêts à propager le mal. C'est l'opinion du docteur Koch.

Malgré les observations si précises de M. Davaine et du docteur Koch, les esprits sont encore partagés au sujet de la véritable étiologie du charbon. La contradiction sur ce point se rattache à des discussions d'un caractere plus général dont je dois dire quelques mots. L'attention des médecins ayant été appelée à diverses reprises, depuis une vingtaine d'années, sur le rôle des infiniment petits, il est arrivé qu'on a étendu outre mesure et prématurément les conséquences des faits acquis. Or, les exagérations des idées nouvelles amènent infailliblement une réaction qui, elle-même, allant au delà de la vérité, jette la défaveur sur ce que ces idées nouvelles ont de juste et de fécond. Ceux qui suivent attentivement le mouvement médical actuel touchant ces questions, à l'étranger et en France, doivent reconnaître à divers symptômes, et comme contre-coup des exagérations dont je parle, que plusieurs médecins ou chirurgiens sont portés à douter que certaines maladies puissent être dues à des organismes microscopiques. Tout récemment, un critique judicieux rendant compte d'une nouvelle édition d'un Traité de microscopie, disait :

« .... On a remanié ce qui a trait aux maladies parasitaires et principalement au rôle des infusoires, vibrions et bactéries. Les auteurs estiment que l'on a singulièrement abusé de l'existence et du rôle de ces êtres animés, et que jamais ils ne devront être considérés comme donnant naissance aux maladies infectieuses. C'est tout au plus si leur développement peut imprimer à l'évolution d'une maladie de ce genre un caractère spécial, et si l'on

---

(1) Voir p. 168, 256 et planche, p. 228 du tome I[er] de mes *Études sur la maladie des vers à soie.*

est en droit de les considérer comme les agents de certaines complications de ces maladies. » Le savant critique ajoute : « Ces idées sont conformes à celles que M. Paul Bert a récemment exprimées. »

Les effets parfois surprenants des pansements célèbres du docteur Lister et de M. Alphonse Guérin ne reçoivent pas de ceux qui en sont le plus partisans une explication conforme à celle qu'en donnent les auteurs mêmes de ces pansements. Pour ce qui est du pansement de M. Alphonse Guérin, l'Académie en a eu la preuve dans le rapport que lui fit, en 1875, notre savant confrère, M. Gosselin.

Ces questions se compliquent encore lorsqu'on les envisage à un autre point de vue. La question de la génération spontanée s'est transportée en effet dans le domaine médical, surtout en ce qui concerne les maladies contagieuses. Un membre de l'Académie de médecine écrivait naguère : « La maladie est en nous, de nous, par nous. » Tout serait donc spontané en pathologie. Une autre école proclame, au contraire, que beaucoup de maladies sont toujours et nécessairement transmises. Quel intérêt immense n'y aurait-il pas à sortir de ces incertitudes!

Depuis longtemps je suis tourmenté du désir d'aborder l'examen de quelques-uns des graves problèmes que soulèvent les doutes qui précèdent. Mais, étranger aux connaissances médicales et vétérinaires, j'ai hésité jusqu'à présent, par la crainte de mon insuffisance. Il me fallait, en outre, un collaborateur courageux et dévoué que j'ai trouvé heureusement dans un des anciens élèves de l'École normale, M. Joubert, professeur très-distingué du Collége Rollin.

Existe-t-il une maladie ayant les caractères de celle du *sang de rate* ou du *charbon*, qui soit causée par le développement dans le sang des animaux des petits corps filiformes ou bactéridies que M. Davaine a découverts le premier en 1850? Cette maladie doit-elle être attribuée en tout ou en partie à une substance de la nature des virus? En un mot, est-il possible d'écarter, touchant la maladie charbonneuse, les doutes et les contradictions dont je parlais tout à l'heure au sujet du rôle des organismes microscopiques? Tel est l'objet de cette première communication.

On comprend aisément la difficulté du sujet. Voici une goutte de sang charbonneux : elle contient des globules rouges plus ou moins agglutinés coulant comme une gelée un peu fluide, des globules blancs en nombre plus grand que dans le même sang normal et des filaments qui nagent dans le sérum limpide.

On introduit la goutte sous la peau d'un cochon d'Inde, d'un lapin, d'un mouton, d'une vache, d'un cheval, et l'animal meurt en vingt-quatre ou quarante-huit heures, dans trois ou quatre jours au plus, et tout son sang offre les caractères physiques et virulents de la première goutte inoculée. Est-ce la bactéridie qui a agi, ou les autres éléments solides ou liquides qui l'accompagnent et qui se reproduisent comme elle dans l'économie? M. Paul Bert dit :

« Je puis faire périr la bactéridie dans la goutte de sang par l'oxygène comprimé, inoculer ce qui reste et reproduire la maladie et la mort sans que la bactéridie se montre. Donc les bactéridies ne sont ni la cause ni l'effet nécessaire de la maladie charbonneuse. Celle-ci est due à un virus. » (Société de Biologie, séance du 13 janvier 1877.)

Le sang d'un animal, disais-je tout à l'heure, exposé à l'air pur, c'est-à-dire privé de toute particule solide, vivante, ne se putréfie pas aux plus hautes températures de l'atmosphère, et ne donne naissance à aucun organisme quelconque. Dès lors, une première question se présente à l'esprit : abstraction faite de la bactéridie, le sang des animaux charbonneux a-t-il encore cette pureté extraordinaire des liquides de l'économie? En d'autres termes, la bactéridie est-elle le seul organisme qui existe dans le sang du charbon proprement dit? L'expérience répond affirmativement. Si le sang est extrait du corps de l'animal charbonneux par des procédés semblables à ceux que j'ai employés jadis pour constater que le sang de l'économie est pur, on constate que ce sang charbonneux est imputrescible et que la bactéridie seule peut continuer de s'y développer. En conséquence, il devient facile d'avoir la bactéridie à l'état de pureté, de la cultiver dans ces conditions, hors du corps de l'animal, dans des liquides quelconques, à la seule condition que ceux-ci soient appropriés à sa nutrition, et de

la conserver indéfiniment, toujours pure, dans des cultures successives et variées, comme on cultive purs les moisissures, les vibrions et en général les divers ferments organisés.

A l'origine de nos observations actuelles, et une seule fois, nous avons fait venir de Chartres, par l'intermédiaire obligeant d'un habile vétérinaire de cette ville, M. Boutet, un peu de sang charbonneux. Depuis lors, la bactéridie, sans cesse cultivée, a passé maintes et maintes fois de nos vases de verre dans d'autre vases pareils ou dans le corps d'animaux qu'elle a infectés, sans que sa pureté ait été un seul jour compromise. Si cela était nécessaire, nous pourrions préparer des kilogrammes de la bactéridie charbonneuse en quelques heures en nous servant de liquides artificiels et morts, si l'on peut ainsi parler.

Tous les liquides nourriciers des êtres inférieurs peuvent être utilisés, même, à la rigueur, les liquides artificiels et minéraux. Mais un de ceux qui conviennent le mieux pour cet objet, à cause de la facilité avec laquelle on peut se le procurer rapidement et pur, en quantité quelconque, est l'urine rendue neutre ou un peu alcaline.

Ces faits et les méthodes qu'ils suggèrent vont nous servir à résoudre les questions que nous nous sommes posées, à savoir : s'il faut attribuer les effets du charbon à la bactéridie ou à un virus. Dans la solution minérale et artificielle que j'ai employée autrefois pour la culture des ferments, composée de cendres de levûre, de tartrate d'ammoniaque et de sucre, semons, dans des conditions de pureté irréprochable, une infiniment petite quantité de sang charbonneux : dans ce premier milieu prélevons une goutte pour semence nouvelle dans l'urine, de celle-ci passons à une urine nouvelle, et ainsi de suite pendant des mois entiers, puis inoculons les bactéridies des dernières cultures. Ces bactéridies ont exercé leurs ravages avec toute l'efficacité du sang charbonneux lui-même : l'expérience ne nous a laissé aucune incertitude à cet égard. On ne saurait donc douter que la virulence du sang charbonneux n'appartient en aucune manière ni aux globules rouges poisseux, ni aux globules blancs, puisque nos cultures, par leurs répétitions successives indéfinies, ont dû éteindre absolument dans les dernières cultures la présence des globules rouges et blancs déposés en quantité si faible dans la première culture.

Ce qui précède laisse entières les hypothèses d'une substance diastasique soluble ou d'un virus à granulations microscopiques. Un ferment diastasique soluble pourrait être un produit de la bactéridie, se régénérer, par conséquent, en même temps que celle-ci, et se trouver dès lors dans la dernière comme dans la première culture. A l'égard de la présence d'un virus, et tant la nature de ces derniers est encore obscure et mystérieuse, on peut, à la rigueur, faire une hypothèse analogue. La bactéridie pourrait le produire, ou ce virus lui-même, après avoir eu sa première origine dans le sang charbonneux, pourrait se reproduire à la façon d'un organisme.

Les expériences suivantes écartent complétement la première hypothèse, celle d'un ferment soluble. Qu'on vienne à filtrer les liquides des cultures chargées de bactéridies ou le sang charbonneux lui-même, pris sur l'animal charbonneux qui vient de mourir, et qu'on inocule simultanément les liquides non filtrés et ces mêmes liquides filtrés, on constate que l'inoculation d'une goutte du liquide charbonneux avant la filtration amène rapidement la mort, tandis que l'inoculation de 10, 20, 30, 40 et 80 gouttes du liquide est absolument sans effet. Sans aucun doute, si cette expérience si simple et si probante n'a jamais été faite, c'est que la filtration dont je parle est une opération des plus délicates et des plus difficiles. Les moyens ordinaires sont tout à fait inefficaces; il s'agit de filtrer, en effet, des liquides tenant en suspension des filaments et des germes dont les plus petits n'ont pas plus d'un millième de millimètre de diamètre. Après bien des essais infructueux, nous y sommes arrivés avec une perfection qui ne laisse rien à désirer.

Ces expériences de filtration éloignent complétement l'idée que le sang charbonneux ou la bactéridie puissent porter avec eux une substance virulente soluble, mais il reste encore l'hypothèse, bien invraisemblable, il est vrai, que dans les cultures un virus a pu se reproduire en même temps que la bactéridie, virus chargé de corpuscules microscopiques, lesquels seraient arrêtés par les matières filtrantes, en même temps que les globules du sang et les bactéridies. On se rappelle que M. Chauveau a annoncé que les virus n'agissent que par des particules solides qu'ils tiennent en suspension. Ce nouveau doute ne peut tenir

devant l'observation attentive des cultures dans l'urine neutre ou légèrement alcaline. Ce liquide peut être obtenu dans un état de limpidité extraordinaire. Or, voici comment se présente le développement des bactéridies dans ce liquide, après qu'il a été ensemencé. Du jour au lendemain, plus rapidement même, on voit la bactéridie se multiplier en filaments tout enchevêtrés, cotonneux, sans que le liquide, dans les intervalles des filaments, soit le moins du monde obscurci, et sans que le microscope puisse faire découvrir dans ce liquide le moindre corpuscule organisé ou amorphe, si ce n'est les longs fils de la bactéridie.

En résumé, la bactéridie peut se multiplier dans des liquides artificiels, indéfiniment, sans perdre son action sur l'économie, et il est impossible d'admettre que, dans ces conditions, elle soit accompagnée d'une substance soluble ou d'un virus, partageant avec elle la cause des effets du *sang de rate* ou de la maladie charbonneuse proprement dite.

Nous espérons donner bientôt la véritable interprétation des expériences de M. Paul Bert.

Bien des questions sont encore à résoudre concernant la maladie charbonneuse, sans compter celles qui se rapportent aux moyens préventifs ou curatifs du mal et à l'*habitat* d'origine de la bactéridie. Nous avons la confiance que les méthodes dont nous faisons usage nous permettront de les résoudre.

NOTE SUR L'INFLUENCE D'UNE SOLUTION DE POTASSE

ET D'UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE

SUR L'ORIGINE ET LE DÉVELOPPEMENT DES MICROPHYTES

Par M. W. Roberts (1).

Dans une communication récente à la Société royale, le docteur Bastian a rapporté quelques expériences pour prouver que, tandis que de l'urine acide reste stérile après avoir bouilli pendant quelques minutes, cette même urine devient fertile lorsqu'elle a été traitée de la même manière, si auparavant on l'a neutralisée ou rendue alcaline par la potasse, surtout si on l'a maintenue ensuite à une température de 46 ou de 50° centigrades. Sous ce rapport, l'urine ne fait que se conformer à la règle générale observée par moi-même et formulée dans ma communication antérieure à la Société : que « des liquides légèrement alcalins sont toujours plus difficiles à stériliser (par la chaleur) que les liquides légèrement acides. »

Cette différence s'est montrée la plus forte dans mes propres expériences sur l'infusion de foin; l'infusion acide demeure invariablement stérile après quelques minutes d'ébullition, et l'infusion neutralisée devient invariablement fertile après une semblable ébullition. En conséquence, j'ai utilisé l'infusion de foin pour déterminer la cause de la différence en question. Elle doit évidemment provenir de l'une de ces deux causes : ou bien le changement de la réaction a rendu les germes qui existaient dans l'infusion capables de survivre à l'ébullition, ou bien l'addition de l'alcali exerce une influence positive pour provoquer une génération *de novo* d'organismes. Pour décider laquelle de ces deux interprétations est la vraie, j'ai imaginé une expérience dans laquelle la potasse en dissolution devait être ajoutée à l'infusion, non avant, mais après qu'on l'avait fait bouillir, et qu'on l'avait ainsi rendue stérile pour toujours. Ajoutée de cette manière, j'ai trouvé que la liqueur potassique n'avait nullement le pouvoir d'exciter la germination. Les infusions demeuraient invariablement stériles lorsque l'alcali était ajouté après qu'elles avaient été stérilisées. J'en ai donc conclu que l'effet du changement de réaction consistait simplement à rendre des germes préexistants capables de survivre à une courte ébullition. Le docteur Bastian, en répétant cette expérience, dans le cas de l'urine, est arrivé à une conclusion opposée ; il a trouvé que, si l'alcali était ajouté

---

(1) Les expériences décrites ici et celles contenues dans la note suivante de M. Tyndall nous paraissent rendre complétement inutiles celles pour lesquelles notre Académie des sciences avait nommé des Commissaires, à la demande de M. Pasteur. Dr Q.

avant ou après l'ébullition, il obtenait le même résultat; l'urine dans les deux cas devenait fertile; et il a conclu que l'alcali avait une propriété positive de provoquer l'origine des organismes dans l'urine.

Cette expérience, si elle est faite convenablement, est évidemment décisive, et elle est reconnue comme telle par le docteur Bastian. Mais deux conditions sont nécessaires à la validité de l'expérience. En premier lieu il doit être constaté, sans qu'il reste de doute, que le liquide acide qu'on a fait bouillir a été réellement privé de ses germes, en d'autres termes, que l'ébullition a été assez prolongee pour le rendre stérile d'une manière permanente; et en second lieu, qu'en ajoutant la liqueur potassique, on a pris les précautions nécessaires pour ne pas introduire en même temps de nouveaux germes. Le docteur Bastian paraît s'être écarté de mon procédé en deux points, et il a pu être ainsi conduit aux deux sources d'erreurs qui viennent d'être mentionnées. Dans mes expériences, l'infusion acide, après avoir bouilli, a été mise dans un lieu chaud pendant quinze jours, afin de constater sa stérilité, et la solution potassique ne lui a été ajoutée qu'après que le temps écoulé m'eût convaincu qu'elle avait été rendue stérile d'une manière permanente. Dans les expériences du docteur Bastian, la solution de potasse a été ajoutée aussitôt que les vases furent refroidis, de sorte qu'il n'avait pas la certitude que leur contenu n'aurait pas germé sans l'addition de l'alcali. En second lieu, loin de chauffer les tubes contenant la liqueur potassique (comme je l'ai fait) à 121° centigrades, et de rendre ainsi certaine la destruction de tous les germes contenus dans l'air emprisonné avec l'alcali, il s'était contenté de les soumettre pendant peu de temps à la chaleur de l'eau bouillante.

Voyant ces deux sources possibles d'erreur, je me suis déterminé à répéter les expériences du docteur Bastian avec de l'urine, mais en prenant soin d'éviter ces fautes. Je procédai comme il suit :

J'ai mis dans un vase à long col une once d'urine acide normale. La quantité voulue de liqueur potassique nécessaire pour la neutraliser exactement (comme je l'avais constaté par des essais antérieurs) a été renfermée dans un tube de verre scellé, dont une portion avait été étirée de manière à être capillaire à son extrémité. Le tube fut alors chauffé dans l'huile à une température au-dessus de 137° centigrades et maintenu à cette température pendant quinze minutes. Le tube fut ensuite introduit dans le corps du flacon. Le col de ce vase fut après cela étiré dans un orifice étroit; puis on fit bouillir l'urine pendant cinq minutes, et l'orifice fut scellé pendant l'ébullition. Dix vases semblables ont été chargés et traités de la même manière. Ils furent ensuite mis dans un lieu chaud (de 70 à 80° Fahrenheit pendant quinze jours). Au bout de ce temps, le contenu des vases fut trouvé parfaitement transparent. La solution potassique fut alors mise en liberté, parce qu'on fit heurter les tubes contre les parois des vases, et qu'on cassa ainsi les parties capillaires. L'urine antérieurement acide et stérile fut ainsi neutralisée. Les vases furent ensuite placés dans une étuve, et maintenus à une température constante de 46° centigrades. Au bout de deux jours, on trouva que l'urine dans chaque vase avait déposé un sédiment de phosphates terreux; mais le liquide surnageant était parfaitement transparent. Les vases furent replacés dans l'étuve, et maintenus à une température constante de 50° centigrades pendant trois jours. Au bout de ce temps, on les retira et on les ouvrit pour être examinés. Aucun d'eux ne montrait la plus légère trace d'organismes; le liquide surnageant était parfaitement transparent, et aucun microphyte ne pouvait être découvert sous le microscope. Le phosphate précipité dans quelques-uns des vases présentait une apparence granulée, et pouvait être pris pour des *micrococci* par un observateur inattentif; mais l'illusion est aussitôt dissipée par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, qui dissout instantanément le phosphate et rétablit la parfaite transparence de l'urine. Cet acide n'a pas d'effet sur le trouble produit par les microphytes.

Ces expériences réduisent donc à néant la conclusion que la solution potassique, ou une température de 46 à 50° centigrades, ou les deux conditions combinées, ont la propriété de provoquer la génération d'organismes dans l'urine stérilisée.

L'effet d'une température élevée a été aussi mis à l'épreuve d'une autre manière. J'ai chez moi vingt-neuf préparations de liquides fermentescibles qui me sont restées de mes précédentes expériences en 1873-74. Les voici :

15 infusions de foin alcalisées;
5 morceaux d'albumine d'œuf qui a bouilli dans l'eau;
1 morceau de navet dans de l'eau;
2 échantillons de fluide séreux;
1 de sang avec de l'eau;
1 d'urine alumineuse;
4 morceaux de viande ou de poisson dans de l'eau.

Toutes ces préparations ont été stérilisées par la chaleur de l'eau bouillante il y a deux ou trois ans, et sont contenues dans de grands ballons à long col. Dix des infusions de foin ont été hermétiquement scellées; les autres sont restées ouvertes à l'air sous la protection d'un tampon de coton grége. Toutes ont des liquides surnageants parfaitement transparents, et ne montrent aucun signe indiquant qu'elles contiennent des organismes, ni qu'elles aient éprouvé des changements par la fermentation ou la putréfaction.

Ces vingt-neuf préparations ont été introduites dans l'étuve (*couveuse*) et maintenues à une température constante de 46° centigrades pendant deux jours, puis à une température de 50° centigrades pendant trois jours. Au bout de ce temps, aucune d'elles n'a montré le moindre signe de fertilité. Le liquide surnageant dans chaque ballon est tout à fait transparent, et quelques-uns d'eux qui ont été ouverts pour être examinés au microscope n'ont pas montré de traces d'organismes vivants.

Je puis toutefois confirmer pleinement l'affirmation du docteur Bastian, que des bactéries, ou certaines espèces d'entre elles, croissent et se multiplient librement dans l'urine (non stérilisée), soit acide, soit neutralisée, lorsqu'elle est exposée à une température de 45 à 50° centigrades. (*Proceedings of the Royal Society*, 21 décembre 1876.)

NOTE SUR LA MANIÈRE DONT SE COMPORTE L'URINE ALCALISÉE

Par le professeur Tyndall.

La communication *sur l'influence d'une solution de potasse et d'une température élevée sur l'origine et le développement des microphytes*, que, sur la demande du docteur Roberts, j'ai eu le plaisir de présenter à la Société royale, m'oblige à dire, plus tôt que je ne l'aurais fait autrement, que le sujet qui a occupé l'attention du docteur Roberts a aussi occupé la mienne, et que mes résultats sont identiques aux siens.

Dans quelques-unes des expériences, le procédé décrit par le docteur Roberts a été suivi exactement, sauf une particularité qui a rapport à la température. On a mis dans des tubes ayant leurs extrémités finement étirées une quantité déterminée de potasse caustique, et on les a soumis pendant un quart d'heure à une température de 104° centigrades. On les a ensuite introduits dans des vases contenant des quantités mesurées d'urine. On a fait bouillir l'urine pendant cinq minutes, et les vases ont été hermétiquement scellés pendant l'ébullition. On les a ensuite laissés dans un lieu chaud assez longtemps pour s'assurer que l'urine avait été parfaitement stérilisée par l'ébullition. On a secoué alors rudement les vases pour casser les extrémités capillaires des tubes contenant de la potasse et permettre à la liqueur potassique de se mélanger avec le liquide acide. L'urine ainsi neutralisée a été ensuite exposée à une température constante de 50° centigrades, que le docteur Bastian a déclarée spécialement efficace pour la génération d'organismes.

Je n'ai pas trouvé que la chose ait eu lieu; car dix vases, préparés comme il vient d'être dit, vers la fin de septembre dernier, sont restés parfaitement stériles pendant plus de deux mois. Je ne doute pas qu'ils ne doivent rester ainsi indéfiniment.

En outre, trois cornues semblables à celles employées par le docteur Bastian, et contenant des tubes remplis de potasse, ont reçu de l'urine fraîche qu'on a fait bouillir le 29 septembre; elles ont été scellées pendant l'ébullition.

Plusieurs jours après, les tubes ont été brisés et l'urine a été neutralisée. Exposées pendant plus de deux mois à une température de 50° centigrades, elles n'ont donné aucun signe de vie.

Ces résultats sont tout à fait d'accord avec ceux obtenus par le docteur Roberts. Ses tubes à potasse, toutefois, ont été exposés à une température de 137° centigrades, tandis que les miens ont été soumis à une température de 104° centigrades seulement.

Relativement à l'élévation de la potasse à une température plus élevée que celle de l'eau bouillante, M. Pasteur est en avance sur M. Roberts et sur moi. Dans une communication à l'Académie de France, le 17 juillet dernier, M. Pasteur a montré que, lorsqu'on a eu soin de n'ajouter rien que de la potasse (chauffée au rouge si elle est solide, ou à 110° centigrades si elle est liquide) pour stériliser l'urine, aucune vie ne se développe jamais comme conséquence de l'alcalisation (1).

M. Pasteur m'a fait tout récemment la faveur de m'envoyer des croquis des appareils simples, mais efficaces, au moyen desquels il a mis à l'épreuve les conclusions du docteur Bastian. Depuis son retour de ses vacances à Arbois, il a soigneusement travaillé ce terrain avec des résultats, m'apprend-il, qui ne sont pas favorables aux idées du docteur Bastian.

Je puis ajouter que je ne me suis pas borné aux treize échantillons d'urine rapportés ici. Les expériences ont déjà été étendues à cent cinq échantillons, et aucun d'eux n'a produit le moindre appui à la doctrine de la génération spontanée. (*Proceedings of the Royal Society.*)

AU SUJET DU PRIX DE 6,000 FRANCS

SUR L'APPLICATION DE LA VAPEUR A LA MARINE MILITAIRE

Par M. Émile Duchemin.

J'ai sous les yeux le rapport de la Commission formée pour l'examen des titres à l'obtention du *prix extraordinaire de 6,000 francs sur l'application de la vapeur à la marine militaire.*

Depuis bien des années, notamment depuis la création de la flotte cuirassée en France, en 1858, le matériel de la marine à vapeur n'a pas cessé de subir d'immenses transformations, ainsi que le fait remarquer ce rapport; mais il serait difficile toutefois d'indiquer une œuvre originale qui puisse être attribuée à tel ou tel auteur, à moins de citer les œuvres de l'ingénieur M. Dupuy de Lôme, auquel l'Académie des sciences décerna, en 1854, le prix de 6,000 francs, pour la conception et l'exécution du vaisseau à vapeur *le Napoléon*, en participation avec MM. Moll et Bourgois, auteurs de beaux travaux sur les hélices motrices, qui étaient la continuation de la découverte de Dallery et de Pierre Sauvage, tous deux morts misérablement, parce que certains méconnurent une grande pensée scientifique.

« La création de la flotte cuirassée, qui a été la suite et la conséquence de la création du vaisseau à vapeur et de la grosse artillerie à boulets explosibles, est une œuvre française; » mais à qui reviendra l'honneur ou l'idée première d'avoir couvert d'une cuirasse les vaisseaux? En historien impartial, je dirai qu'il est incontestable que ce fut Napoléon III qui (2), lors de la guerre de 1855, imagina de faire construire trois batteries cuirassées: *la Dévastation, la Lave* et *la Tourmente,* qui s'acquittèrent si bien de leur mission qu'elles démantelèrent en

(1) M. Pasteur a annoncé, il y a plus de quatorze ans, que des liquides alcalins étaient plus difficiles à stériliser que des liquides acides. (Voyez *Annales de chimie*, 1862, vol. LXIV, p. 69.)

(2) D'après M. Duchemin, ce serait donc à tort que M. G. Vapereau aurait ajouté cette phrase, dans le *Dictionnaire des Contemporains*, édition 1865, à la biographie de Dupuy de Lôme : « Ce fut lui aussi qui eût l'idée de protéger les bâtiments de guerre par une cuirasse entièrement à l'épreuve de l'artillerie. »

Ce serait également à tort que M. Dupuy de Lôme aurait dit dans son rapport, en s'adressant à l'Académie : « La création de la flotte cuirassée est une œuvre française, dont l'origine vous est connue; mais son auteur, qui aujourd'hui a l'honneur d'être votre confrère, etc., etc. » Dr Q.

quelques instants le fort de Kinburn, dont l'artillerie avait été impuissante contre elles. Ces premières batteries n'avaient aucune qualité nautique et ne gouvernaient pas. Personne ne niera, du reste, que plus tard la seule pensée de construire des navires blindés, pouvant se bien comporter à la mer, souleva de toutes parts des critiques railleuses; on annonçait que cuirasser des frégates était l'œuvre d'une fausse conception; or, les frégates furent construites entièrement, grâce à l'habileté de M. Dupuy de Lôme, qui a fini, il faut bien le reconnaître, par se donner le droit de rire des rieurs (1). Ainsi, gens du métier, marins et constructeurs trouvèrent un maître et la France un ingénieur, qui devait régénérer la flotte de l'État.

Ceci dit, afin de dégager la vérité historique soulevée dans le rapport, laissons parler M. Dupuy de Lôme, bon juge en toute matière, et qui a fait attribuer le prix extraordinaire de 6,000 francs à M. Ledieu, ancien élève de l'École navale, examinateur de la même École, membre correspondant de l'Institut et auteur d'importants travaux ayant rapport à la navigation :

« Quels sont les auteurs de ces progrès accumulés? Tout le monde et personne : des savants, des marins, des ingénieurs, des ouvriers inconnus de toutes nations, parfois même des administrations de Compagnies anonymes qui ont eu la volonté de faire appliquer ce qui était préconisé par la science.

« En cet état de la question qui lui était soumise, votre Commission a reporté son attention sur l'influence qu'ont eue et qu'ont encore chaque jour sur les progrès accomplis et à accomplir les écrits scientifiques et pratiques à la fois, *tels que ceux publiés par M. A. Ledieu, votre correspondant à la section de géographie et navigation.* »

« M. Ledieu a publié, en 1862, le premier volume de son *Traité élémentaire des appareils à vapeur de navigation;* le second volume a paru en 1865, et le troisième en 1866. C'est un ouvrage considérable, dans lequel sont bien coordonnés des documents précis, recueillis à grande peine dans les marines de toutes les nations. L'ouvrage contient, dans ses trois volumes, 1,980 pages de texte, avec 450 gravures intercalées, 17 tableaux fournissant des renseignements et des dimensions sur 488 steamers, les mesures précises ainsi que les résultats des essais des neuf principaux types de machines alors connues, un atlas de 29 planches donnant des plans de machines détaillés et enfin des instructions fort bien conçues pour la conduite et l'entretien des machines marines. »

« M. Ledieu a en outre fait paraître, cette année même, en 1876, son *Traité sur les nouvelles machines marines,* ouvrage précédé d'une remarquable introduction par M. Bertin, ingénieur de la marine. »

« A cet ouvrage, de 360 pages de texte, est joint un atlas contenant 10 belles planches de nouvelles machines et chaudières marines les plus intéressantes et 9 grands tableaux donnant tous les éléments des coques et des machines des différentes espèces de navires de guerre actuels, français ou étrangers. »

« Votre Commission, se plaçant à ce point de vue des services rendus et à rendre à la navigation a vapeur par les écrits de M. Ledieu, considérant l'importance des recherches et des sacrifices pécuniaires que cet immense travail a exigés de son auteur, pensant qu'il convient de l'encourager à la continuation de cette œuvre, sans méconnaître d'ailleurs que les grands progrès accomplis dans la conception et la construction des navires de guerre et de leurs machines, s'ils pouvaient être personnellement attribués à un auteur connu, devraient primer les titres que donnent à M. Ledieu les ouvrages précités, considérant l'impossibilité de faire application à un nom en particulier des progrès d'ensemble, se rapportant d'ailleurs, aux termes mêmes employés par M. le baron Dupin, dans son rapport au roi en 1834, dans lequel il propose d'établir un prix de 6,000 francs pour *le meilleur travail sur l'emploi de la vapeur relativement à la marine militaire;* considérant enfin que ces termes ne sont nullement exclusifs d'ouvrages écrits, votre Commission, disons-nous, a été unanime pour accorder à

(1) M. Dupuy de Lôme, né à Plœumeur (Morbihan) le 16 octobre 1816, fut reçu élève à l'École polytechnique le 20 octobre 1835.

M. A. Ledieu le prix Dupin pour l'ensemble de ses publications sur les navires de guerre et les machines marines parues de 1862 à 1876. »

Ce prix de 6.000 francs a donc été déposé dans de méritantes mains, et je ne pense pas que ce soit une indiscrétion de dire à nos lecteurs que M. Ledieu termine un ouvrage des plus importants : *l'Art de la navigation*, ouvrage qui aura, assure-t-on, un grand retentissement.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 30 avril. — Sur un phénomène de l'insolation de l'œil, qui n'a point encore été expliqué ; par M. E. Chevreul.

On sait qu'en 1839, dans un ouvrage célèbre qui fut une véritable révélation, M. Chevreul établissait la théorie des contrastes simultanés des couleurs; les lois qui découlent de cette théorie nous donnent l'explication d'un certain nombre d'illusions d'optique. M. Chevreul a déjà donné l'explication de ce curieux phénomène, raconté par Saint-Simon à propos des cheveux verts d'un ambassadeur présenté à la cour de France. Les cheveux de ce seigneur étaient gris, le contraste des couleurs les faisait paraître verts, parce que l'ambassadeur portait un costume rouge.

Aujourd'hui M. Chevreul rapporte une autre illusion d'optique demeurée également célèbre. Henri de Navarre, le duc de Guise, dit le Balafré, et le duc d'Anjou jouaient ensemble aux dés, dans un endroit vivement éclairé par le soleil : subitement les points noirs des dés leur parurent rouges. Le lendemain, recommençant la partie dans les mêmes conditions, le phénomène se reproduisit, et les trois joueurs en prirent un tel effroi qu'ils cessèrent de jouer. La Saint-Barthélemy ayant eu lieu peu de temps après, toute la cour regarda ce phénomène comme un présage sinistre. Ce n'était pourtant là qu'une illusion d'optique.

Voltaire, dont la foi aux prodiges n'etait pas très-vive, parle de ce fait dans son *Essai sur les mœurs des nations*, non qu'il le nie, mais pour en combattre l'interprétation ; selon lui, il n'a rien de mystérieux : c'est un simple effet des rayons du soleil tombant sur les points noirs des dés sous une certaine inclinaison.

« Le jésuite Daniel, dit Voltaire, qui a recueilli ce fait, devait savoir assez de physique pour ne pas ignorer que les points noirs, quand ils font un angle donné avec les rayons du soleil, paraissent rouges; c'est ce que tout homme peut éprouver en lisant; et voilà à quoi se réduisent tous les prodiges. Il n'y eut certes dans toute cette action d'autre prodige que cette fureur religieuse qui changeait en bêtes féroces une nation qu'on a vue souvent si douce et si légère (1) ».

En 1770, un académicien de Berlin, nommé Beguelin, lisant une gazette dans une promenade publique, le soleil gagnant l'horizon et frappant ses paupières, aperçut les caractères d'imprimerie de couleur rouge, lesquels, dit-il, étaient préservés des rayons du soleil (2). C'est donc à l'insolation de l'œil qu'il attribue avec raison la cause du phénomène, et non à l'insolation des points noirs des dés, comme l'avait annoncé Voltaire; mais Beguelin se trompa à son tour quand il prétendit que les caractères paraissaient rouges parce que les rayons du soleil, en traversant les paupières, disposaient les yeux à voir les objets de cette couleur; cependant il observa un fait dont il ne put donner l'explication : c'est que le reflet d'un drap noir sur les caractères d'imprimerie n'en affaiblissait pas la couleur rouge, comme le faisait le reflet d'une étoffe ponceau. Ce fait, en contradiction avec l'explication de Beguelin, s'explique parfaitement par la loi du contraste simultané des couleurs, qui ne fut connue qu'en 1828.

Afin de ne rien omettre des observations vraies de Beguelin, ajoutons qu'il avait remarqué que si l'œil droit insolé voyait des caractères d'imprimerie rouges, pendant que l'œil gauche

(1) *Œuvres de Voltaire*, édition de Beuchot, t. XVIII, p. 73.
(2) *Mémoires de l'Académie royale des sciences de Berlin*, année 1771, p. 8

était fermé, il arrivait que si, fermant l'œil droit, on ouvrait l'œil gauche, celui-ci voyait les caractères noirs sur fond blanc. Cette observation, exacte au fond, fut faite accidentellement sans que Beguelin en tirât de conséquence.

M. Chevreul passe ensuite au récit de ses expériences donnant l'explication exacte d'un fait dont l'histoire a parlé depuis plus de trois siècles :

Première expérience. — On se place sur un siége de manière à recevoir sur l'œil droit les rayons du soleil, sous un angle de 20 à 25 degrés, l'œil gauche étant fermé, c'est-à-dire que la lumière d'une fenêtre vient frapper le profil du côté droit de la figure.

Sur une table éclairée par la lumière diffuse, couverte d'un papier gris, sont placées deux plumes de poule, l'une est noire et l'autre blanche; la distance qui les sépare des yeux est de $0^m.6$ à 0.8. Les barbes bien parallèles réflechissent à l'œil le plus possible de la lumière qui les éclaire.

Après deux minutes environ d'insolation de l'œil droit, celui-ci voit la plume noire *rouge*, et la plume blanche *vert d'émeraude*. Après quelques secondes, la plume noire, de couleur *rouge*, apparaît bordée de *vert*, et la plume blanche, vert d'émeraude, d'une couleur *rosée*.

Deuxième expérience. — Fermez l'œil droit insolé, ouvrez l'œil gauche qui ne l'a pas été, et la plume noire sera vue noire, et la plume blanche, blanche.

— Conséquences vraisemblables de la théorie mécanique de la chaleur; par M. Favé (Voir à la séance suivante ce que pense M. Résal des théories du général Favé).

— Étude sur la maladie charbonneuse ; par MM. Pasteur et Joubert. — Voir la Note complète de l'auteur dans ce numéro, p. 586.

— Sur un nouveau gîte de mercure coulant, signalé dans la vallée supérieure de l'Hérault; par M. Quatrefages. Note de M. Leymerie. — Après avoir rappelé que dans les *Comptes rendus* du 12 juin 1845, il avait annoncé la présence du mercure coulant dans la partie occidentale des Cévennes, l'auteur fait part d'une lettre que M. Quatrefages lui a adressée et où il lui annonce que le précieux métal a été rencontré aux abords de la vallée de l'Hérault, mais beaucoup plus haut, à plus de 20 kilomètres de Ganges (Gard), pays habité par sa famille.

— Sur une nouvelle expédition arctique de M. Nordenskiöld. Lettre de M. De Saporta au secrétaire perpétuel. — L'expédition, organisée avec le plus grand soin, quittera la Suède dans l'été de 1878. C'est la sixième expédition équipée par M. Oscar Dikson, qui en fait les frais avec M. Alex. Sibiriakoff, à destination des régions polaires.

— Lumière électrosilicique ; par G. Planté. — Les résultats importants que viennent de publier MM. Denayrouze et Jablochkoff sur la divisibilité de la lumière électrique par l'emploi de courants d'induction agissant sur des corps réfractaires, peuvent donner de l'intérêt à la description de quelques phénomènes que j'ai observés dans mes recherches sur les courants électriques de haute tension. J'ai signalé les brillants effets lumineux qu'on obtenait en faisant toucher l'un des pôles d'une puissante batterie secondaire contre les parois d'un vase en verre ou d'une cuvette en porcelaine renfermant une dissolution saline.

Les phénomènes lumineux observés autour du verre, à l'aide des courants d'induction, par MM. du Moncel, Cassiot, Grove, etc., se rattachent aussi à la lumière dont il s'agit. L'origine silicique de cette lumière est prouvée d'ailleurs par ce fait qu'elle se manifeste également au contact de l'électrode avec de la silice pure à l'état de cristaux de quartz hyalin. Il faut seulement, pour la produire dans ce cas, avec la même dissolution saline, une force électrique plus grande que pour le verre, soit environ 100 couples secondaires.

— Sur un procédé de solidification du sulfure de carbone; par M. Mercier. — En traitant les huiles, surtout les huiles siccatives, par le protochlorure de soufre en faible proportion, on transforme ces huiles en une matière sulfurée solide ayant à peu près l'élasticité du caoutchouc et possédant une transparence parfaite. Si, au moment du mélange, on ajoute un liquide volatil, soluble dans l'huile, tel que la benzine, l'huile de pétrole ou le sulfure de carbone, la solification de l'huile s'effectue de même, et en même temps le liquide volatil se trouve emprisonné comme dans un réseau, dont il ne s'échappera plus ensuite que lentement.

D'après plusieurs expériences répétées, le mélange peut renfermer jusqu'à 70 pour 100 de sulfure de carbone. On obtient alors une matière gélatineuse ayant l'apparence et la con-

sistance de la gelée de coing. La solidification de 400 grammes s'opère en une heure et demie; la température s'élève de 3 degrés. Cette masse solide s'allume difficilement au contact d'une allumette enflammée, le sulfure de carbone brûle seul, l'huile noircie reste comme résidu. Elle peut être chauffée à 100 degrés ans subir trace de fusion.

Si, dans la préparation de ce corps, on augmente la proportion de chlorure de soufre, la matière se colore de plus en plus en s'échauffant, et perd du sulfure de carbone; par cette sorte de vulcanisation le mélange prend l'aspect de la corne, mais il est fragile, se réduit en poudre sous les doigts, et en même temps il perd la plus grande partie de son sulfure de carbone; la perte se faisant par les surfaces, celle-ci s'accroît par la division de la matière.

Si la solidification est opérée avec moins de 10 pour 100 de chlorure de soufre, la matière produite est collante, ne peut se pulvériser, et dans cet état perd difficilement le sulfure de carbone qu'elle renferme.

Le mélange renfermant 70 pour 100 de sulfure de carbone ayant été enfoui dans la terre du jardin à 20 centimètres de profondeur, a perdu en moins de deux jours 54 pour 100 de son poids, puis 59 pour 100 en trois jours. La matière ayant subi comme une dévitrification, est devenue opaque sur une partie de son épaisseur, plus poreuse, et, par suite, paraît devoir encore perdre du sulfure de carbone.

— Sur le traitement des vignes phylloxérées par le sulfocarbonate de potasse; par M. V. Fatio.

— Sur l'arrachage des vignes phylloxérées; par M. Max. Cornu. — L'influence de l'arrachage, pour enrayer l'accroissement d'une tache, a été depuis longtemps reconnue, et ce premier traitement appliqué avec rigueur produit un effet incontestable. L'auteur en cite un exemple authentique.

— Sur la structure comparée des racines des vignes américaines et indigènes, et sur les lésions produites par le phylloxera; par M. Foez.

— Sur la régénération des ceps phylloxérés par l'emploi du sulfocarbonate de potasse; par M. Gueyraud.

— M. Cauvy demande à faire l'application de son sulfo-carbonate de calcium.

— M. Aubergier, président de la Commission du phylloxera pour le Puy-de-Dôme, communique le résultat de la visite qui vient d'être faite aux vignes de Mezel. On n'y a pas découvert trace de phylloxera. Un chevelu abondant s'est développé sur les racines.

« Tous les faits dont je suis témoin, ajoute M. Aubergier, me laissent convaincu des grands avantages de l'emploi du sulfo-carbonate de potassium. Qu'on se hâte d'en abaisser le prix. Puisqu'on reconnaît la nécessité d'associer la potasse au sulfure de carbone, pourquoi ne pas donner la préférence à un sel qui les offre réunis et qui épargne tous les dangers d'empoisonnements, d'incendies et d'explosions auxquels expose le sulfure de carbone libre? »

— M. Vergnette-Lamotte, président de la Commission départementale du phylloxera pour la Côte-d'Or, après une foule de *vu* ceci, *vu* cela, émet le vœu « qu'au moyen de nouvelles dispositions législatives, le pays soit promptement armé contre l'invasion phylloxerique » et autres *bipèdes malfaisants*, ajouterons-nous.

— Beaucoup d'autres communications sur le phylloxera ont encore lieu, mais le *Compte-rendu* débordé ne cite que le nom des auteurs.

— M. Dumas présente, au nom de S. M. l'empereur du Brésil, un ouvrage important sur la détermination des positions géographiques des principaux points de l'empire du Brésil.

— Observations des comètes II et III, faites par M. Wolf.

— Sur quelques observations de taches solaires; par le P. F. Denza.

— Sur les surfaces dont les rayons de courbure principaux sont fonctions l'un de l'autre; par M. A. Mannhein.

— Recherche de la loi que doit suivre une force centrale pour que la trajectoire soit toujours une conique; par M. G. Darboux.

— Sur les lois de Kepler : solution d'un problème proposé par M. Bertrand. Note de M. Halphen.

— Réponse à une Note de M. Kirchhoff sur la théorie des plaques élastiques; par M. Maurice Levy.

— Des solutions singulières qui se présentent dans le problème du mouvement curviligne d'un point sous l'action d'une force centrale; par M. J. Boussinesq.

— Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température très-supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète; par MM. Troost et Hautefeuille.

Des expériences très-concluantes démontrent qu'il n'est pas légitime de conclure, de ce qu'un corps est décomposable par la chaleur à une température déterminée, qu'il ne pourra pas exister à une température plus élevée.

— Procédé de préparation industrielle des sels d'alumine purs; par M. Ducla.

Le sulfate d'alumine ordinaire renferme toujours du sulfate de fer qui le fait rejeter par les teinturiers; il renferme, du reste, aussi un excès d'acide qui est nuisible dans beaucoup de cas. N'est-il pas possible de préparer à peu près au même prix du sulfate d'alumine exempt de toute trace de sel de fer et ne renfermant pas un excès d'acide? Ce sulfate d'alumine rendrait à la teinture les mêmes services que l'alun pur. Je parle de la fabrication du sulfate d'alumine pur dans les localités où il n'y a (c'est le cas le plus fréquent) ni argile pure ni bauxite, et où la matière première est de l'argile ordinaire.

Tel est le problème que je me suis posé, et voici comment je l'ai résolu :

1° J'ai d'abord traité le sulfate d'alumine ordinaire en dissolution par un mélange formé d'un lait de chaux et de carbonate de chaux précipité. Ces deux substances réagissent instantanément sur le sulfate d'alumine et sur le sulfate de fer; la réaction se fait même à la température ordinaire. Il y a formation de sulfate de chaux, d'alumine hydratée et d'oxyde de fer hydraté, avec dégagement d'acide carbonique.

On peut constater, aussitôt après avoir fait le mélange, que la décomposition a été complète. En effet, le cyanure jaune est sans action sur la liqueur filtrée, ce qui indique l'absence du fer, et d'autre part l'ammoniaque pure ne précipite pas non plus cette liqueur filtrée, ce qui indique l'absence de l'alumine. Il est à remarquer que le lait de chaux tout seul produirait la décomposition; de même le carbonate de chaux précipité produirait seul la décomposition. La réaction se ferait encore avec du carbonate de chaux pulvérisé; mais elle ne serait pas complète si l'on employait de gros morceaux de chaux ou de carbonate de chaux, parce que dans ce cas les morceaux se recouvriraient rapidement d'une couche de sulfate de chaux qui empêcherait la réaction que l'on veut produire.

2° Pour séparer l'alumine hydratée des autres substances, j'ajoute une dissolution de soude caustique qui forme un aluminate de soude soluble. Je sépare cet aluminate de soude par décantation.

3° Je fais passer dans la dissolution d'aluminate de soude le courant d'acide carbonique produit par l'action du carbonate de chaux sur le sulfate d'alumine. Il se forme du carbonate de soude et l'alumine est précipitée.

4° Je sépare par décantation le carbonate de soude produit et je le traite par un lait de chaux. Je régénère ainsi la dissolution de soude caustique qui a été employée pour séparer l'alumine hydratée de l'oxyde de fer et du sulfate de chaux. De plus, j'obtiens le mélange de lait de chaux et de carbonate de chaux précipité qui doit servir pour la première réaction.

Ainsi j'ai obtenu l'alumine pure à l'état d'hydrate sans dépense de soude caustique, puisque la solution de soude est régénérée. La seule dépense importante est celle de l'acide sulfurique transformé en sulfate de chaux. Mais on sait que le sulfate de chaux mêlé à des eaux chargées de carbonate d'ammoniaque donne du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux. Ce sulfate de chaux peut donc rendre, pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque, les mêmes services que l'acide sulfurique qui l'a produit.

Toute usine peut donc se procurer à peu de frais de l'alumine hydratée pure en attaquant l'argile ordinaire par l'acide sulfurique. Cette alumine hydratée pure servira à la fabrication du sulfate d'alumine pur exempt de toute trace de fer et du moindre excès d'acide.

Elle peut servir avec non moins d'avantages à la préparation de l'acétate d'alumine par l'action de l'acide acétique étendu d'eau sur l'alumine. Cet acétate d'alumine pur reviendra certainement moins cher que l'acétate d'alumine préparé en décomposant l'acétate de plomb. En effet, dans le second mode de préparation, on perd par le fait toute la valeur vénale de la litharge qui a donné l'acétate de plomb, puisque cette litharge se transforme en sulfate de plomb.

Enfin, en traitant le sulfate d'alumine ordinaire comme je l'ai indiqué, on peut se procurer partout de l'aluminate de soude à bon marché, chose qui n'a été possible jusqu'ici que par la décomposition du bauxite, minerai qui existe seulement dans quelques localités.

— Sur les acétones monochlorées; par M. A. Etard.

— Expériences démontrant que la septicité du sang putréfié tient aux ferments figurés; par M. V. Feltz. Il ressort des expériences de l'auteur :

1° Que l'on peut, en chauffant le sang putréfié jusqu'à 80 degrés, et en triturant les coagulums avec de l'eau distillée, isoler, jusqu'à un certain point, les infiniment petits et les réunir dans un liquide qui conserve les propriétés toxiques du sang initial ;

2° Qu'en surchauffant jusqu'à 150 degrés le liquide ainsi obtenu, on lui enlève toute propriété toxique. Comme l'on ne constate entre ces deux états d'un même liquide d'autre différence que la destruction des ferments figurés dans le deuxième liquide, nous nous croyons en droit de doter les ferments figurés des propriétés toxiques du sang putréfié.

Voici comment a opéré l'auteur : Il prend le sang de la carotide d'un chien, le défibrine et le laisse ensuite se putréfier à une température de 45 à 50 degrés. Après la constatation par le microscope de la présence des bactéries, bactéridies, points mobiles, etc., il s'assure que ce sang est septicémique, en l'injectant étendu de 5 parties d'eau dans une des veines superficielles du cou de quatre lapins. Les quatre lapins succombent du troisième au septième jour. Le sang étant *reconnu éminemment toxique*, il le coagule à la température de 80 degrés, broie ce coagulum et le liquide dans lequel il surnage dans un mortier, en l'étendant même encore de trois fois son volume d'eau, et met le tout sur un filtre. Or, l'eau qui sort du filtre est rougeâtre, claire, alcaline, a l'odeur caractéristique que donne la putréfaction et tient en suspension une quantité considérable d'infiniment petits. Cette eau ne se coagule plus par la chaleur, mais elle est toujours septicémique et tue les animaux auxquels on l'injecte. Mais si on porte le même liquide à une température de 160 degrés pendant quatre heures dans des tubes fermés, alors il perd sa vertu septicémique et ne cause plus la mort des animaux comme précédemment.

— Sur la fixation du tannin par les tissus végétaux. Note de M. A. Muntz, présentée par M. Boussingault. — Certains tissus des animaux, plus spécialement le derme, ont la propriété d'absorber le tannin dissous dans l'eau et de former de véritables combinaisons qui opposent une grande résistance aux agents de destruction. C'est ainsi que la peau des mammifères est transformée en cuir. Les tissus animaux ne sont cependant pas les seuls qui puissent fixer le tannin; les tissus végétaux azotés jouissent de la même faculté et sont aptes à subir un véritable tannage lorsqu'on les met en contact avec une dissolution de tannin.

Le tissu des champignons qui, par sa richesse en azote, se rapproche des matières animales, est surtout capable de fixer le tannin et peut ainsi acquérir une consistance plus grande qui en fait une sorte de cuir.

Le tissu des champignons n'est pas le seul qui puisse se tanner. Tous les tissus végétaux que l'auteur a essayés fixent le tannin, et en quantité d'autant plus grande qu'ils sont plus azotés.

— Sur les échanges gazeux entre les plantes et l'atmosphère. Réponse aux observations critiques de M. Barthélemy; par M. A. Merget.

— Recherches sur l'absorption et l'émission des gaz par les racines; par MM. P. Déhérain et J. Vesque.

— Sur les mouvements spontanés et réguliers d'une plante aquatique submergée, le *ceratophyllum demersum;* par M. E. Rodier. — Des observations attentives ont permis à l'auteur de constater qu'une plante aquatique bien connue, le *Ceratophyllum demersum*, doit être mise au nombre de celles qui, *dans certaines de leurs parties et à certaines époques*, exécutent *spontanément des mouvements réguliers, obéissant dans leur amplitude à une périodicité bien marquée.*

— Sur la présence du mercure dans la source du rocher, à l'établissement du mont Cornadore (Saint-Nectaire-le-Haut, Puy-de-Dôme); par M. Garrigou.

La présence du mercure dans une source où l'on était loin de le soupçonner a un grand intérêt et pourrait expliquer, jusqu'à un certain point, comment une malade portant une plaie syphilitique de la gorge, de la grandeur d'une pièce de 1 franc, ayant subi, à Saint-Nectaire (établissement du mont Cornadore), un traitement par les douches pulvérisées, les gargarismes et la boisson, n'avait plus, après quinze jours de traitement, qu'une plaie de la grandeur d'une pièce de 20 centimes.

— Sur un cas d'hémitérie héréditaire; par M. Martinet.

— Sur l'augmentation du débit des sources; par M. Chefdebien. — Procédé de captation

qui augmente le débit des sources d'une manière souvent extraordinaire et dans des conditions qui se rencontrent fréquemment.

Séance du 7 mai. — Deux lois générales des courbes géométriques ; par M. Chasles.

— Etudes de M. Sylvester sur la théorie algébrique des formes. Note de M. Hermite.

— Note à propos des communications de M. le général Favé sur la théorie de la chaleur ; par M. H. Résal. — « Dans deux Notes communiquées à l'Académie des sciences dans les séances du 25 septembre 1876 et du 30 avril dernier, M. le général Favé a émis certaines idées sur la chaleur, pour lesquelles il n'a pas trouvé de contradicteurs ; mais ce silence n'est qu'apparent (nous nous en doutions), et je crois me faire l'écho de tous les savants qui se sont occupés de thermodynamique en déclarant que les conceptions de M. Favé n'ont aucun rapport avec cette science qui fait essentiellement partie du domaine physico-mathématique. Je ne suivrai pas M. Favé dans ses digressions métaphysiques qui, certainement, ne seraient pas admises par des professeurs de philosophie pure, et, à plus forte raison, par les physiciens. Je ne toucherai qu'aux points principaux, et seulement même en ce qu'ils ont de commun avec la mécanique.

Suit un éreintement assez corsé.

M. Résal termine ainsi :

« Je m'arrête à ces critiques auxquelles il me serait facile de donner beaucoup d'extension, Ma conclusion est que M. Favé, en invoquant ce qu'il appelle « le principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur... », a fait une interprétation erronée, non pas d'un principe, mais des deux principes qui servent de base à cette science. » — On sait que ce sont les bonapartistes de l'Académie qui ont nommé, le 10 juillet dernier, M. le général Favé académicien libre au détriment de M. Damour que le monde savant aurait préféré. — Cette élection, disions-nous alors, « avait été tambourinée d'une manière inusitée *avant* et *après* dans tous les journaux ». (Voir *Moniteur scientifique*, août 1876, p. 862.)

— Sur la détermination de la différence de longitude entre Paris et Berlin. Note de M. Mouchez.

— Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère; par M. A. Wurtz. — C est une réponse à la Note de M. Deville que nous avons publiée, page 553, dans notre dernier numéro de mai. Dans ce Mémoire important, le célèbre chimiste infirme les résultats de M. Troost qui avaient donné lieu à la Note de M. Deville.

— Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles ; par M. E. Fremy. (Troisième communication.) « Je viens, pour la troisième fois, appeler l'attention de l'Académie sur la composition chimique d'un des corps les plus importants de l'organisation végétale : je veux parler de la matière verte qui existe dans les feuilles, et que les chimistes désignent sous le nom de *chlorophylle* (1).

Quelle est la constitution de cette curieuse substance qui, pendant la vie des feuilles, paraît jouer un rôle dans la décomposition de l'acide carbonique par les plantes, et qu'on peut comparer, pour plusieurs de ses propriétés, à la matière rouge du sang ? Doit-on la considérer comme un principe immédiat unique, ou comme un mélange d'un corps bleu ou vert avec un corps jaune?

Si la chlorophylle est formée, comme je vais le démontrer, par deux principes différents, quels sont les caractères chimiques de ces deux corps ? Sont-ils neutres, acides, basiques ou salins? Dérivent-ils de la même substance différemment modifiée par la végétation?

Ces questions qui intéressent à un haut degré la physiologie végétale, présentent encore bien des obscurités que j'essaye de dissiper par mes recherches; mais la difficulté du sujet rend forcément mon travail intermittent.

Une Communication récente de MM. Guillemare et Lecourt, sur la coloration des conserves de légumes par la chlorophylle, m'a fait entreprendre de nouveaux essais sur la constitution de cette matière colorante, dans le but d'expliquer les faits qui venaient d'être observés.

---

(1) Il ne faut pas confondre la chlorophylle des chimistes avec celle des botanistes, qui est organisée et vivante.

L'Académie a considéré le travail de MM. Guillemare et Lecourt comme intéressant au point de vue de l'hygiène, et l'a renvoyé à l'examen de la Commission des prix Monthyon pour les arts insalubres; mais ce Mémoire contient, en outre, plusieurs faits chimiques nouveaux dont la Commission, nommée par l'Académie, a constaté l'exactitude. Je citerai principalement la solubilité de la chlorophylle dans la soude caustique, et la dissolution de la laque alumineuse de chlorophylle dans le phosphate de soude saturé par le phosphate acide de chaux.

Ces faits trouvent leur explication dans les expériences que j'ai déjà publiées sur la chlorophylle et dans celles que je fais connaître aujourd'hui.

Je rappellerai d'abord à l'Académie que mes travaux précédents sur la chlorophylle tendaient à prouver que cette matière colorante n'était pas simple et qu'elle était formée de deux principes immédiats : l'un jaune que j'ai nommé *phylloxanthine;* l'autre, d'un vert foncé et bleuâtre, que j'ai désigné sous le nom d'*acide phyllocyanique.*

Ces points établis, j'avais à examiner sous quel état ces deux corps se trouvent dans le tissu organique. Sont-ils en simple mélange ou en combinaison entre eux; se trouvent-ils en suspension dans les liquides ou combinés aux tissus?

Dans ma dernière Communication, j'avais admis que les deux matières colorantes des feuilles étaient unies entre elles, et je comparais leur séparation, sous l'influence de la baryte ou de chaux, à une espèce de saponification.

Aujourd'hui, prenant en considération les quantités très-faibles d'alcali qu'il faut employer pour extraire les deux principes colorés des feuilles, et étudiant de nouveau l'action des dissolvants neutres, soit sur les tissus organiques, soit sur la laque alumineuse de chlorophylle, je suis porté à croire que les deux matières colorantes se trouvent dans les feuilles à l'état de simple mélange.

Il me restait à examiner si, dans l'organisation végétale, l'acide phyllocyanique est isolé, s'il est combiné à quelque base, ou s'il se trouve uni au tissu organique par cette affinité capillaire que M. Chevreul a si bien étudiée.

Pour résoudre ces différentes questions, j'ai eu l'idée de rechercher la présence des bases minérales dans la dissolution alcoolique de la chlorophylle des feuilles.

A ma grande surprise, j'ai trouvé dans cette liqueur alcoolique verte des quantités de potasse très-notables, et j'ai reconnu que la proportion d'alcali était d'autant plus forte que le liquide était plus coloré; evaporant la liqueur et calcinant le résidu, j'ai obtenu du carbonate de potasse sensiblement pur.

La matière verte des végétaux pouvait donc être du phyllocyanate de potasse.

Mais pour démontrer l'identité de ce sel avec la chlorophylle, il fallait produire synthétiquement le phyllocyanate de potasse.

Ici se présentait une difficulté sérieuse : j'étudie déjà depuis longtemps la chlorophylle, et cependant je ne suis pas encore arrivé à obtenir l'acide phyllocyanique à l'état de pureté; c'est ce qui m'a empêché, jusqu'à présent, de faire connaître la composition de ce corps. Dès que j'essaye de l'isoler par l'action des acides, il s'altère profondément, perd sa couleur verte et devient brun; cette décomposition rappelle celle de la substance rouge du sang par l'action des acides.

Je ne pouvais donc pas combiner directement l'acide phyllocyanique à la potasse; mais phyllocyanate de baryte, que j'avais obtenu en traitant la chlorophylle par l'eau de baryte, devait heureusement me permettre de préparer le phyllocyanate de potasse et de le comparer à la chlorophylle naturelle.

Opérant en présence de l'alcool, et traitant ce sel par une petite quantité de sulfate de potasse, j'obtins du sulfate de baryte insoluble et du phyllocyanate de potasse qui, en se dissolvant dans l'alcool, communique au liquide une couleur verte magnifique.

Il me restait à démontrer l'identité de ce sel vert avec la matière verte des feuilles; or, en comparant les propriétés de ces deux corps, cette identité m'a paru incontestable.

Telle est la conclusion de mes longues recherches sur la chlorophylle.

Il me reste, en terminant, à soumettre à l'Académie une considération qui me parait appuyer les faits qui précèdent : on sait aujourd'hui que, quand les feuilles perdent leur

chlorophylle et qu'elles deviennent jaunes, elles perdent en même temps une grande partie de la potasse qu'elles contenaient d'abord; cette observation, déjà ancienne, vient confirmer la composition de la matière verte des feuilles telle que je l'ai donnée, puisque cette substance colorée est un sel de potasse.

Cependant il peut rester dans les feuilles, au moment où elles tombent, une petite quantité de matière colorante combinée à la potasse; ce sel est peu stable; il se détruit sous l'influence des ferments et met la potasse en liberté.

La chlorophylle joue donc, au point de vue physiologique, un double rôle.

Pendant la vie des feuilles, sous l'influence solaire, elle détermine, comme on le sait, la décomposition de l'acide carbonique.

Lorsque les feuilles meurent et tombent, la matière colorante qui reste dans le tissu organique ne tarde pas à se détruire et restitue au sol la potasse qu'elle contenait, qui peut servir alors aux végétations nouvelles.

— M. Trécul, après la lecture du Mémoire de M. Frémy, lit une Note sur le changement de couleur de la chlorophylle, son passage à la couleur bleue et à la couleur rouge ou orangée.

— Note sur les prédictions météorologiques envoyées par les Etats-Unis; par M. Faye.

— M. H. Bouley lit une Note sur le charbon, dans laquelle il montre que les affections charbonneuses connues depuis si longtemps sous tant de noms différents, et surtout sous celui de *sang de rate*, ne sont qu'un seul état morbide, identique dans tous les cas, toujours semblable à lui-même, mais pouvant donner lieu à des symptômes variés selon les régions diverses où il s'est développé, ou bien dans lesquelles les tumeurs charbonneuses apparaissent :

Maintenant, ajoute-t-il, que, grâce aux recherches de M. Davaine, le virus charbonneux a pris un corps et qu'on peut le mettre et le voir à son œuvre de pullulation dans les vases où on le cultive, d'importantes recherches restent à faire pour donner l'interprétation de tous les faits de la pratique.

J'ai dit, dans l'exposé symptomatique qui précède, que le charbon, sous une de ses formes, dans les grandes espèces, se traduisait par des congestions extérieures donnant lieu à des tumeurs, après l'apparition desquelles les phénomènes généraux s'amendaient et même pouvaient cesser complétement si ces tumeurs devenaient spontanément le siége d'une inflammation éliminatrice, ou si on les fixait et on les détruisait par l'action du feu ou des caustiques profondément pénétrants.

Ce fait de la pratique contraste avec les résultats des expériences d'inoculation qui démontrent qu'il suffit d'une gouttelette de liquide chargé des vibrioniens générateurs du charbon pour que l'infection générale de l'organisme en résulte et toutes ses conséquences, presque inévitablement mortelles. Comment, dans un organisme infecté par les voies naturelles et dans lequel l'infection générale s'accuse par la fièvre d'une extrême intensité qui en est symptomatique, toutes les bactéridies qui y ont pullulé viennent-elles, à un moment donné, s'accumuler dans des régions extérieures, de telle sorte que, si on les détruit aux points où elles se sont concentrées, l'organisme tout entier s'en trouve débarrassé et que la santé puisse se rétablir? Il y a là un fait qui se concilie difficilement avec l'activité de la reproduction que l'expérience démontre être un des attributs des bactéridies.

Voici un autre fait de la pratique dont l'interprétation ne laisse pas que d'être embarrassante ou de le paraître tout au moins. L'expérience démontre que, lorsque l'on fait émigrer les troupeaux des lieux où le charbon sévit dans les localités où n'existent pas les conditions de son développement, le nombre des victimes qu'il continue à faire diminue graduellement, et qu'il ne tarde pas à cesser ses ravages. L'influence des milieux semble donc nécessaire, d'après ces faits, pour que les bactéridies introduites par les voies naturelles dans l'organisme du mouton s'y entretiennent et donnent lieu à la maladie, qui est l'expression des manifestations de leur activité propre. Et cependant les bactéridies inoculées au mouton, en dehors de ces influences de milieux nécessaires, semble-t-il, pour que le charbon épizootique puisse se développer et s'entretenir, ces bactéridies ne restent pas inactives. Loin de là, elles

produisent leurs effets, la plupart du temps, avec une extrême intensité. Pourquoi cette différence ?

La question de l'infection demande aussi à être examinée. Le charbon peut se transmettre à distance; il peut aussi sortir des fosses où des cadavres charbonneux ont été enfouis. Comment s'opère cette translation ?

La nature du charbon étant maintenant dévoilée par les expériences du laboratoire, les contradictions entre les résultats de ces expériences et les faits qui se produisent naturellement ne peuvent pas être fondamentales ; elles ne sont, à coup sûr, que dans les apparences. Des recherches ultérieures ne peuvent pas manquer de les concilier, et j'ai, pour ma part, la très-grande confiance que M. Pasteur, avec la sûreté de son jugement et de ses méthodes, parviendra à résoudre toutes les difficultés du problème complexe dont il a abordé l'examen.

— Voici, d'après l'*Union médicale*, ce que M. Pasteur aurait répliqué, car le *Compte-rendu* est complétement muet sur la réponse qu'il aurait faite aux difficultés à résoudre pour expliquer les contradictions que M. Bouley a signalées.

« M. Pasteur répond que, toutes les fois qu'il y a des bactéridies dans le sang, le charbon existe; et que toutes les fois qu'il y a charbon, il existe des bactéridies dans le sang. Si le savant académicien n'avait pas été retenu aux séances de la Commission chargée de contrôler les expériences de M. Bastian et les siennes (1), il serait déjà parti pour la Beauce, afin d'y chercher les germes des bactéridies qui engendrent les affections charbonneuses. Il est probable qu'il les découvrira dans les eaux de certaines fermes où ces affections semblent, de prédilection, prendre naissance, dans les eaux ou les poussières de certaines localités qui sont regardées comme dangereuses pour le bétail. M. Bouley, convaincu comme tous les expérimentateurs actuels que le charbon est constitué par la présence de bactéridies dans le sang, trouve fort extraordinaire que la cautérisation des tumeurs charbonneuses puisse guérir l'animal contaminé. Mais c'est moins extraordinaire qu'il ne le croit. Quand il y a eu inoculation, la bactéridie commence à se développer sur place ; elle n'émigre pas vite. Par exemple, supposons qu'un animal inoculé ne doive mourir qu'après quarante-huit heures, je dis que si l'on sacrifie cet animal (c'est M. Pasteur qui parle), au bout de vingt-quatre heures, ou de trente-six heures, ou même de quarante heures, on peut fort bien ne pas trouver une seule bactéridie dans le sang. Il n'y en a pas, tandis qu'au niveau de l'inoculation il en existe à profusion. Mais elles se sont développées, multipliées et cantonnées dans un seul lieu. Si on détruit ce lieu par la cautérisation largement et profondément pratiquée, on peut donc détruire toutes les bactéridies, et, par conséquent, l'animal peut guérir. Quand il meurt, il meurt par asphyxie. La bactéridie a besoin d'oxygène pour se développer; elle s'empare de l'oxygène du sang et s'oppose ainsi à l'hématose. Dans l'espace de six heures, la dissémination des bactéridies dans la masse du sang peut être assez considérable pour que la vie de l'animal ne soit plus possible. »

« M. H. Bouley fait observer à M. Pasteur que ce n'est pas là le point où réside la difficulté. Il comprend très-bien que M. Pasteur n'y puisse pas répondre immédiatement; il ne le lui demande pas. Il le prie seulement d'y réfléchir, et il formule de nouveau la question qu'il voudrait voir résoudre : « Un animal a la fièvre charbonneuse, au bout de deux jours; il se forme des tumeurs; si l'on détruit ces tumeurs, on a des chances pour que l'animal ne meure pas. Pourquoi? Et qu'est-ce que c'est que ça? »

« M. Pasteur répond quelques mots qui n'ont aucun rapport à ce que vient de demander M. Bouley. »

— M. Cl. Bernard présente à l'Académie un volume de son cours de médecine professé au Collége de France : *Leçons sur le diabète et la glycogénèse animale.*

— L'Académie se livre à une foule de scrutins pour la nomination des commissaires chargés de décerner les prix pour 1877.

---

(1) Nous ignorions complétement qu'une suite avait été donnée à ces expériences et nous les jugions inutiles après celles faites en Angleterre avec tant de soins. D^r Q.

— Rapports sur les travaux géodésiques et topographiques exécutés en Algérie, par M. Roudaire au nom d'une Commission; par M. Yvon-Villarceau.

— Formes réduites pratiques du développement de Taylor. Note de M. Rouyaux.

— Intégration des équations différentielles linéaires à coefficients quelconques, avec ou sans second membre; par M. D. André.

— Taches solaires observées à Madrid en avril 1877. Lettre de M. Ventosa à M. Janssen.

— Observations sur la Communication faite à l'Académie des sciences, le 16 avril 1877, par M. Janssen, et relative à la formation subite d'une tache très-importante dans le soleil; par M. Gazan.

— Recherches sur la double réfraction accidentelle. Note de M. J. Macé, présentée par M. Desains.

— Sur la résistance intérieure des éléments thermo-électriques. Note de M. L. Rolland, présentée par M. Desains.

— Sur les acétates acides; par M. H. Lescœur.

— Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique; par M. E. Demarcay.

— Sur l'acide nitrosalicylique; par M. T.-L. Phipson. — Si l'on prend 1 gramme d'acide salicylique qu'on délaye dans 30 à 40 centimètres cubes d'eau, puis qu'on ajoute environ 5 centimètres cubes d'acide azotique fumant, et qu'on porte lentement à une température voisine de l'ébullition, on remarque que tout se dissout et que la liqueur devient d'une très-belle couleur rouge foncé ou rouge brunâtre, vers la fin de la réaction. En même temps, elle exhale une forte odeur de la plante *spirœa ulmaria*.

En effet, j'ai pu constater qu'il se forme, dans ces circonstances, une quantité très-notable d'aldéhyde salicylique (acide salycileux); on laisse cristalliser par le refroidissement l'acide nitrosalicylique. Le liquide rouge-brun foncé qui accompagne les cristaux, traité par quelques centimètres cubes d'éther, lui abandonne toute l'aldéhydesalicylique, qu'on obtient, sous forme d'huile rougeâtre, plus ou moins pure, et avec son odeur particulière, par l'évaporation de l'éther.

— Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits; par MM. G. Lechartier et F. Bellamy, et mêmes expériences par M. V. Gayon.

Des expériences de ces chimistes il résulte que des fruits maintenus à l'abri de l'oxygène de l'air continuent à vivre pendant un temps, dont la durée dépend de leur état de développement ou de maturité au moment où l'on change leurs conditions d'existence; cette vitalité des cellules se traduit par une destruction de sucre et par une production d'alcool ou de gaz acide carbonique.

Lorsque les fruits sont soumis à l'action de vapeurs toxiques ou antiseptiques, la vitalité des cellules est détruite complétement ou notablement amoindrie.

— Sur deux nouveaux niobates; par M. Lawrence Smith. Note présentée par M. Des Cloizeaux.

— Recherches sur le mode de formation de la cyclopie. Note de M. Camille Dareste.

— Note sur le mouvement péristaltique de l'intestin; par M. J. Guerin.

— Sur une baleine proprement dite, pêchée dans le golfe de Tarente; par M. Capellini.

— M. Simon, consul de France à Sydney, adresse une Note contenant des renseignements sur les mines de la Nouvelle-Galles du Sud. — Ces mines consistent en or, argent, cuivre, charbon, étain et antimoine. 21,000 ouvriers y sont employés.

Séance du 14 mai. — Triangles isopérimètres ayant un côté de grandeur constante et un sommet en un point fixe. Note de M. Chasles.

— Reponse à une Note de M. Gazan; par M. J. Janssen.

— De l'action rotatoire du quartz sur le plan de polarisation des rayons calorifiques obscurs; par M. P. Desains.

— Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de verre scellé par fusion; par M. Berthelot.

Ayant eu occasion de voir à Marseille, dans la remarquable collection d'objets antiques, qui porte le nom de *Musée Borely*, un vase de verre scellé par fusion et renfermant un liquide, il me parut que l'exa-

men de ce liquide, conservé depuis tant de siècles à l'abri des agents extérieurs, pourrait offrir un grand intérêt. M. Maglione, maire de Marseille, empressé à favoriser tout progrès scientifique, voulut bien m'autoriser à ouvrir le vase et à en extraire le liquide ; ce que je fis avec le concours obligeant de M. Penon, directeur du musée, et de M. Favre, doyen de la Faculté des sciences, notre correspondant. Je rapportai le liquide à Paris, et je viens d'en faire l'analyse : c'est un échantillon de vin, déposé probablement comme offrande aux mânes dans un tombeau et qui nous apporte un curieux témoignage sur la composition des vins fabriqués il y a quinze ou seize cents ans.

Le volume total du liquide s'élevait à 25 centimètres environ, et l'espace vide excédant, laissé dans le tube, à une dizaine de centimètres cubes.

Ce liquide est jaunâtre, il renferme une matière solide en suspension, laquelle ne se dépose pas, même à la suite d'un repos prolongé. Cependant on réussit à éclaircir le liquide par des filtrations réitérées : le liquide transparent conserve une teinte ambrée. Le dépôt, d'un jaune brunâtre, ne renfermait pas de résine ou autre matière caractéristique : il résultait, sans doute, de l'altération lente de la matière colorante primitive.

Le liquide possède une odeur franchement vineuse, très-sensiblement aromatique, et rappelant en même temps celle du vin qui a été en contact avec des corps gras. La saveur en est chaude et forte, en raison à la fois de la présence de l'alcool, de celle des acides et d'une trace de matière aromatique. L'analyse apportée à 1 litre, a donné :

Alcool	$45^{cc}.0$
Acides fixes (évalués comme acide tartrique libre)	$3^{gr}.6$
Bitartrate de potasse	$0^{gr}.6$
Acide acétique	$1^{gr}.2$
Tartrate de chaux, notable. Traces d'éther acétique.	

Ni chlorures ni sulfates sensibles. La matière colorante n'existait plus dans la liqueur, du moins en proportion suffisante pour être modifiée par les alcalis ou précipitée par l'acétate de plomb. Il n'y avait que des traces de sucre, ou plus exactement de matière susceptible de réduire le tartrate cupropotassique, soit avant, soit après l'action des acides : ce qui prouve que le vin n'avait pas été miellé.

On remarquera que la dose d'alcool est celle d'un vin faible; la proportion d'acide libre est dans les limites normales : elle a dû être diminuée par la réaction des alcalis provenant de l'altération du verre. La crème de tartre est peu abondante, probablement à cause de la présence de la chaux. L'alcool, dosé d'abord par les procédés alcoométriques ordinaires, a été rectifié de nouveau et séparé de l'eau au moyen du carbonate de potasse cristallisé : ce qui a fourni une quantité correspondant à peu près au dosage primitif. Cet alcool contient une trace d'une essence volatile, qui rendait opalescente la liqueur distillée. L'alcool séparé par le carbonate de potasse possède une odeur très-sensible d'éther acétique. Je le mets sous les yeux de l'Académie, ainsi que le reste du vin étudié.

En résumé, le liquide analysé se comporte comme un vin faiblement alcoolique et qui aurait subi, avant d'être introduit dans le tube, un commencement d'acétification : la proportion d'oxygène contenu à l'origine dans l'air de l'espace vide n'eût pas suffi pour produire la dose d'acide acétique observée, car elle équivaudrait au plus à 15 centigrammes d'alcool changé en acide (pour 1 litre). On sait que l'acétification à l'air s'opère aisément dans un vin si peu alcoolique; c'est probablement en vue de la prévenir que l'on y avait ajouté pendant sa fabrication; ou depuis, quelque matière aromatique, conformément aux pratiques connues des anciens dans la conservation du vin.

— M. Serret offre à l'Académie le tome VII des *Œuvres de Lagrange*, qu'il publie au nom de l'État et dont M. Gauthier-Villars est l'éditeur.

— L'Académie se livre à une série d'élections fastidieuses pour des nominations de commissaires.

— Sur l'origine de la nature de la fièvre dite *typhoïde;* par M. J. Guérin. — L'objet de ce troisième Mémoire est de montrer comment le principe toxique produit par la fermentation stercorale détermine les altérations organiques que l'on considère généralement comme les caractères anatomiques de la fièvre typhoïde.

— Exposition nouvelle et généralisation de la méthode de Gauss, pour calculer approximativement une intégrale définie; par M. A. Pujet.

— Nouvelles cartes météorologiques de l'Atlantique sud, donnant à la fois la direction et l'intensité des vents. Mémoire de M. Brault, présenté par M. le vice-amiral Paris.

— Sur un nouveau type de la monstruosité simple, l'omphalocéphalie ou hernie ombilicale de la tête. Note de M. C. Dareste.

— Expériences faites à la station viticole de Cognac, dans le but de trouver un procédé efficace pour combattre le phylloxera; par M. P. Mouillefert.

Résumé. — Des expériences suivies pendant trois années à Cognac, il ressort :

1° L'efficacité bien constatée des sulfocarbonates par ce fait qu'au moyen de leur emploi on peut faire vivre, fructifier et même rétablir une vigne phylloxérée prise à tous les degrés de la maladie;

2° Que des trois sulfocarbonates essayés, dans la plupart des circonstances, il faut préférer celui de potassium, comme étant à la fois engrais et insecticide; l'écart de prix n'est pas assez grand pour que les autres lui soient substitués;

3° Que, sous l'influence de toute substance efficace sur l'insecte, la vigne se rétablit; mais que ce rétablissement se fait d'autant plus vite que le remède est accompagné d'une substance plus nutritive, et cela parce qu'il faut que la végétation de la plante affaiblie reçoive une impulsion forte, pour lui permettre de passer les mois critiques de la fin de l'été.

4° Que le sulfure de carbone, expérimenté de diverses manières, à l'état pur, quoique efficace, n'a donné que des résultats partiels, et cela, parce qu'il s'évapore trop vite; que sa diffusion se fait toujours mal dans le sol; que son effet efficace ne peut être obtenu qu'en répétant souvent son application et en la faisant suivre d'une fumure;

5° Qu'en combinant le traitement des racines avec une décortication et un badigeonnage des ceps opéré avec des sulfocarbonates, par exemple, on peut éviter les traitements d'été, toujours très-coûteux.

6° Les sulfocarbonates alcalins, notamment celui de potassium, font entrevoir la possibilité de reconstituer par leur application les vignobles détruits par le phylloxera.

7° Enfin, l'emploi du sulfocarbonate de potassium se recommande spécialement à l'attention des propriétaires qui se décident à replanter leurs vignes. Les essais de ce genre effectués à Cognac justifient, par leur bas prix et leur efficacité, les conseils donnés au sujet des plants racinés par la Commission supérieure du phylloxera siégant au Ministère de l'agriculture.

— M. R. Dubois adresse, par l'entremise de M. Serret, une Note sur une modification de la machine pneumatique à mercure.

— M. Dubrunfaut communique à l'Académie une lettre de Gauss, probablement adressée à Delambre, et dans laquelle l'illustre géomètre remercie l'Académie d'une distinction flatteuse qu'elle lui a conférée. Cette lettre, qui sera communiquée à l'Académie de Gœttingue, contient, en outre, plusieurs développements théoriques et l'annonce du Mémoire sur le lieu géométrique des planètes, imprimé au t. VI des *Œuvres complètes*, p. 94.

— Sur les taches solaires. Note de M. Tacchini.

— Sa Majesté don Pedro d'Alcantara, empereur du Brésil, a la parole :

J'ai l'honneur, dit l'illustre correspondant de l'Académie, de déposer sur le bureau de l'Académie plusieurs notes qui m'ont été transmises par des savants étrangers travaillant dans nos pays. La première est de M. Gorceix, directeur de l'École des mines de Rio-Janeiro et concerne l'Ecole.

..... Les travaux de l'École ont été poursuivis sans interruption depuis le 13 octobre; les cours et les exercices pratiques ont toujours eu lieu sans tenir compte ni des dimanches ni des jours fériés; et le choix de la ville d'Ouro Preto comme siége de l'École nous a beaucoup facilité à établir cette règle. Grâce à cette mesure, j'espère, sans que rien en souffre, avoir terminé le 15 mai l'enseignement de toutes les matières du programme de première année, à l'exception de la mécanique.

..... Sur mon conseil, M. de Bovet a entrepris l'étude analytique des minerais d'or de la province; il passera ensuite aux minerais de fer, tandis que le préparateur de chimie étudiera les charbons produits par les différentes essences de bois, employés dans les petites fabriques du pays. J'ai recueilli tous les matériaux nécessaires pour arriver, je l'espère au moins, à éclaircir l'histoire de la formation des topazes et euclases.

D'un autre côté, grâce à l'obligeance de quelques habitants de Diamantina, mes collections de gisements de diamants se complètent tous les jours et peut-être pourrai-je un jour aborder le grand problème de l'origine du diamant. En tout cas, nous préparons pour l'Exposition de 1878 la collection complète des minerais d'or et de fer de la province de Minas Geraes, et celles des pierres précieuses : diamants, bérils, cymophanes, topazes, euclases, tourmalines. Nous pourrons alors satisfaire à toutes les demandes de MM. Damour et Des Cloizeaux.

La seconde Note est de M. Guignet, professeur à l'École polytechnique de Rio de Janeiro. L'auteur pense

avoir trouvé une modification heureuse de la machine Granson. La troisième Note est encore de M. Guignet et concerne les travaux chimiques effectués à l'École polytechnique de Rio de Janeiro.

M. Daubrée, dit M. Guignet, m'a fait l'honneur de correspondre avec moi au sujet de la découverte du fer nickelé de Sainte-Catherine. Je regrette vivement de n'avoir pu lui envoyer un magnifique échantillon de 40 kilogrammes environ. Quand on traite par l'eau régale une grande quantité de ce fer nickelé, on obtient un résidu cristallisé ressemblant à l'osmiure d'iridium, mais qui n'est autre chose qu'un phosphure de fer (et de nickel?), difficilement attaquable par l'eau régale. Mais, comme j'ai eu l'honneur de l'expliquer à M. Daubrée, d'autres que moi s'occupent de cette question, ce qui m'a obligé à la laisser de côté. Ainsi ce n'est pas moi qui ai déterminé la nature de ce résidu cristallisé. Comme travaux personnels, je termine en ce moment une publication sur différents procédés de teinture applicables aux recherches micrographiques. Je m'occupe aussi de l'analyse d'une matière fort curieuse, d'aspect minéral, mais de nature résineuse, qui se dépose dans l'intérieur des troncs de l'*Angelim Pedra*. C'est dans une excursion faite dans la province de Minas que j'ai obtenu ces curieux échantillons. Je prépare un rapport complet sur cette excursion; mais, comme je l'écris en portugais, le travail est un peu plus long.....

Les préparateurs travaillent avec moi à l'analyse des quinquinas de Theresopolis.....

Nous avons commencé des analyses de la patate douce qui est appelée, si je ne me trompe, à devenir la betterave du Brésil.....

L'usine à gaz d'essai est installée à l'École; nous devons faire des expériences comparatives avec les schistes bitumineux de Bahia, les houilles de Tubarão et les lignites de Caçapava.

Un des deux préparateurs, M. Silva Telles, m'a rapporté de Caçapava (outre le lignite) de très-beaux échantillons d'un gisement fort abondant d'une sorte de kaolin. Il est d'une blancheur parfaite et pourrait être employé sans aucune préparation. Avec le lignite employé comme combustible, on pourrait donc fabriquer là toutes sortes de poteries fines, car le chemin de fer atteindra Caçapava dans un mois et demi.....

..... M. d'Escragnolle Taunay, ex-président de Sainte-Catherine, député, nous a envoyé des eaux minérales très-intéressantes à analyser. Nous allons commencer très-prochainement ces analyses.

— Sur quelques acides monochlorés de la série acrylique. Note de M. Eug. Demarcay; présentée par M. Cahours.

— Sur les sels de sesquioxyde de chrome. Note de M. A. Etard; présentée par M. Cahours.

— Recherches sur la pseudopurpurine; suite des recherches sur les matières colorantes de la garance; par M. A. Rosenstiehl.

L'expérience est parfaitement d'accord avec la formule de la pseudopurpurine

$$C^{15}H^{8}O^{7},$$

que je considère comme définitivement établie. Elle contient les groupements suivants :

$$C^{12}H^{4}C^{2}O^{2}(COHO)(HO)^{3}.$$

La pseudopurpurine est donc un acide comparable à l'acide salicylique qui se dédouble aussi par l'action de la chaleur en acide carbonique et en phénol; toutefois, je n'ai pas réussi à la produire, comme on produit ce dernier, par l'action du gaz carbonique sur le dérivé alcalin de la purpurine. Je continue ce travail dans la voie synthétique.

J'ai obtenu la pseudopurpurine cristallisée en larges lamelles brillantes, en abandonnant à l'air son sel de soude en dissolution dans un mélange d'eau et d'alcool.

En la traitant par les agents réducteurs, soit en solution alcaline, soit dissoute dans l'acide sulfurique concentré, il se forme un produit d'addition instable qui teint les mordants d'alumine en jaune orangé. A l'air, il revient peu à peu à l'état de pseudopurpurine; en solution alcaline, cette transformation est plus rapide. Ce produit, que son altérabilité ne m'a pas permis d'analyser, paraît intéressant, parce qu'il représente peut-être la forme sous laquelle la pseudopurpurine est engagée en combinaison avec une matière sucrée dans la garance. On sait, en effet, que la plante contient les matières colorantes sous une forme soluble et peu colorée. Ce n'est que par un séjour prolongé à l'air, pendant lequel il s'établit quelque chose d'analogue à une fermentation, que les propriétés tinctoriales se développent.

Au point de vue des applications, il est bon de faire observer que l'instabilité remarquable de la pseudopurpurine est une circonstance heureuse; car ni elle ni l'alizarine n'aurait donné à un végétal l'importance extraordinaire de la garance.

La première est une matière colorante trop peu solide, et la seconde donne des rouges trop peu brillants. La production de la purpurine, dans les conditions du travail industriel, a corrigé à la fois deux défauts : la pseudopurpurine se trouve remplacée par une matière produisant des couleurs *bon teint*, et dont la nuance, se mêlant à celle de l'alizarine, leur donne l'éclat qui a tant fait rechercher ce produit commercial.

— Sur une application du microscope à la céramique. Note de MM. F. Fouque et L. de Cessac.

— Sur l'othéoscope (nouvelle disposition du radiomètre). Note de M. W. Crookes. — L'illustre physicien anglais adresse, par l'intermédiaire de M. Du Moncel, un nouvel instrument qui constitue un perfectionnement considérable du radiomètre. Partant de l'idée universellement admise maintenant, que ce dernier instrument a pour moteur la chaleur, l'auteur a pensé qu'il en rendrait la sensibilité bien plus grande en augmentant la masse du corps échauffé qui peut être fixe, et allégeant, au contraire, les parties mobiles. L'*othéoscope*, dont le nom est tiré justement de cette idée qu'une effluve pousse les palettes, peut recevoir des dispositions très-variées. M. Crookes indique entre autres celle-ci :

« Soit un moulinet à quatre ailettes de mica transparent, adapté dans un récipient de verre à gaz raréfié comme celui d'un radiomètre, et devant lequel est fixée, dans un plan vertical, une plaque de mica noircie d'un côté. Cette plaque est disposée sur le coté du récipient, de manière que les ailettes en passant devant elle n'en soient éloignées que de 1 millimetre à peu près. Si l'on approche une lumière de l'appareil, et qu'au moyen d'un écran on ne laisse arriver les rayons que sur les parties transparentes du moulinet, aucun mouvement n'est produit; mais si, au contraire, la lumière éclaire la plaque noircie, le système se met en mouvement comme s'il était mu par le vent, et ce mouvement dure aussi longtemps que réagit la lumière. »

— Sur une nouvelle forme larvaire des cestoïdes ; par M. A. Villot.

— Sur la conjonctivite granuleuse en Egypte, résumé d'une suite d'observations relatives aux ophthalmies du nord de l'Afrique; par M. Gayat.

— Traitement de l'hypopyon; par M. Fano.

— M. Dumas présente un gazhydromètre de M. Maumené, et fait ressortir les avantages que cet instrument présente pour l'appréciation rapide du volume des gaz et pour leur analyse industrielle. Un dessin accompagne cette Note dans le *Compte-rendu.*

— MM. Trouvé, Helland, Boutigny et L. Joubert adressent des Notes que mentionne le *Compte-rendu.*

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28 ; février p. 99 ; mars, p. 228; avril, p. 398 ; mai, p. 461 ; juin, p. 554 ; juillet, p. 706 ; août, p. 794 ; septembre, p. 909 ; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31 ; février, p. 198 ; mars, p. 268 ; avril, p. 380, et mai, p. 459.

Acides organiques.

Par le docteur Rudolph Rudolf Biedermann et le docteur Oscar Doebner, à Berlin.

Sous le nom d'*acides organiques*, on désigne les combinaisons du carbone qui contiennent e groupe carboxyle CO.OH. Ce qui caractérise ces corps, c'est qu'ils peuvent échanger avec facilité l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle contre des métaux ou des radicaux alcooliques pour former des sels ou des radicaux composés. Cette propriété est partagée, mais à un plus faible degré, par une autre classe de corps qui dérivent des phénols, combinaisons dans lesquelles l'hydrogène remplaçable par un métal appartient à un groupe hydroxyle (OH) combiné non pas avec CO, mais avec C. Aussitôt que des éléments négatifs ou radicaux, tels que le groupe nitreux, pénètrent dans la molécule de ces corps, leurs propriétés acides prennent un relief encore plus accusé. Ainsi arrive-t-il que souvent, surtout dans la vie ordinaire, on désigne sous le nom d'*acides*, des corps qui, d'après la définition donnée plus haut, ne sont pas des acides : on appelle le phénol *acide phénique* ou *carbolique*, le trinitrophénol *acide picrique*, bien que le groupe phénol ne se trouve dans aucune de ces combinaisons.

Le règne végétal, ce laboratoire mystérieux, où se forment les combinaisons organiques primitives, nous fournit un grand nombre d'acides. Dans ce règne, les acides sont bien plus répandus que les corps basiques; ces derniers manquent dans la plupart des familles végétales, tandis que les premiers se rencontrent dans chaque plante. Ici la nature nous présente les acides en telle abondance qu'il est possible de les isoler sans grande difficulté, et en conséquence de tirer parti de leurs propriétés utiles. Cependant ce n'est pas elle qui nous fournit la plupart des acides organiques, c'est la chimie. Celle-ci les crée par des procédés artificiels, étudie leur préparation et leurs propriétés. La médecine et l'industrie ne s'intéressent pas encore à ces produits du laboratoire. Mais un jour le chimiste simplifie les opérations, il en réduit le nombre; aussitôt industrie et médecine s'efforcent avec succès de profiter, chacune dans leur sphère, des propriétés de l'acide mis à leur porte. L'acide salicylique nous a fourni tout récemment un éclatant exempte de ce fait.

Les progrès accomplis dans tous les domaines de la science, pendant les dix dernières années qui viennent de s'écouler, ont exercé dans cette direction une influence féconde. On a perfectionné la fabrication d'un nombre considérable d'acides organiques; beaucoup d'autres ont été fabriqués pour la première fois. Dans les pages suivantes, ces acides seront traités à tour de rôle, chacun à la place qui lui appartient dans la chimie organique.

ACIDES GRAS (1)

Les acides monobasiques, généralement désignés sous le nom d'*acides gras*, comprennent l'acide acétique et les acides gras dans le sens étroit du mot, c'est-à-dire ceux qui se trouvent dans les graisses à l'état d'éthers glycériques. Un certain nombre d'entre eux servent, on le sait, depuis les époques les plus reculées, aux besoins de la vie pratique, et forment la base d'une industrie considérable.

Quant aux autres acides de ce groupe, quelques-uns ont pénétré tout récemment dans l'industrie; on venait de démontrer que leurs éthers composés se trouvent tout formés dans l'économie de la nature organique, et que ces éthers sont le principe du goût et de l'odeur caractéristique d'un grand nombre de produits végétaux. L'industrie n'a pas tardé à s'emparer de cette observation; elle a su, dans la préparation des soi-disant essences de fruits qui servent à la parfumerie et à la fabrication des liqueurs, remplacer avec succès le prototype naturel par le produit artificiel.

Outre les éthers de l'acide acétique, ceux dont la fabrication s'accroît sans cesse, stimulée par les progrès de la consommation de ces articles de luxe et de table, sont les suivants :

Le formiate de méthyle, d'éthyle et d'amyle;

Le butyrate d'éthyle, de butyle et d'amyle ;

Le valérianate d'éthyle et d'amyle;

Le pélargonate d'éthyle.

Pour les détails de l'emploi de ces éthers, je renvoie le lecteur à l'article Parfumerie de cet ouvrage.

Le développement de cette branche d'industrie n'a été possible, cela se conçoit, que grâce aux perfectionnements essentiels que les méthodes de préparation des acides eux-mêmes ont éprouvés, pendant ces dix dernières années.

ACIDE FORMIQUE CH^2O^2

L'acide formique est le premier représentant et le représentant typique de la série des acides gras mono-basiques. Ses modes de préparation sont en grand nombre. Il en est surtout deux qui ont acquis, dans ces derniers temps, une importance capitale par leur exécution sur une grande échelle. Ils consistent : le premier, à chauffer de l'acide oxalique avec de la glycérine (Berthelot), et le second à faire réagir sur l'amidon le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

---

(1) Par Oscar Dœbner.

Dœbereiner (1) avait proposé autrefois de préparer l'acide formique au moyen de l'esprit de bois. Sa méthode, qui rappelait le procédé rapide de fabrication du vinaigre, n'a plus aucune importance aujourd'hui. Le principal défaut consiste dans la lenteur de l'oxydation, laquelle est entravée par certaines impuretés de l'esprit de bois, par le phénol, entre autres. D'autre part, si l'oxydation de l'acide acétique est secondée par le processus de nutrition des formations végétales, connues sous le nom de *mycoderma*, il n'en saurait être de même pour l'acide formique qui, à l'état libre, d'après les recherches de Jodin (2), oppose un obstacle insurmontable au développement des organismes.

L'acide oxalique, chauffé avec certains corps indifférents, tels que le sable ou la glycérine, se décompose en acide formique et en glycérine. Ce fait, observé par Berthelot (3) et utilisé pour la préparation de l'acide formique étendu, a été étudié à fond par Lorin (4). Ce dernier a basé sur cette réaction une excellente méthode industrielle qui permet de préparer avec facilité des acides de concentrations différentes.

Le procédé proposé par Berthelot et d'après lequel on chauffe à 100 degrés, pendant quinze heures :

Acide oxalique.	10 parties.
Glycérine.	10 —
Eau.	1 à 2 parties.

afin d'entraîner par la vapeur l'acide formique ainsi formé, a été modifié par Lorin, de la manière suivante :

Pour préparer un acide formique à 56 pour 100, on chauffe un mélange d'acide oxalique cristallisé avec de la glycérine anhydre ou de la glycérine du commerce. La réaction commence à 75 degrés, et elle est en pleine activité à 90 degrés ; il se dégage de l'acide carbonique et une solution aqueuse d'acide formique passe à la distillation. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute, sans interruption, de nouvelles quantités d'acide oxalique; le liquide distillé s'enrichit ainsi de plus en plus d'acide formique jusqu'à ce que sa teneur reste constante à 56 pour 100. En employant 1 kilogramme de glycérine et en ajoutant l'acide oxalique par portions de 250 grammes, on arrive bientôt au point où chaque nouveau kilogramme d'acide oxalique fournit 650 grammes d'acide formique à 56 pour 100. On peut prolonger l'opération indéfiniment en conservant la même glycérine pendant des mois entiers.

En faisant réagir l'acide oxalique déshydraté sur la glycérine, Lorin a obtenu un acide à 75 pour 100.

De plus, en se servant d'acide oxalique déshydraté, il est parvenu à retirer de l'acide formique à 70 pour 100, un acide formique presque anhydre qui a fourni par refroidissement de l'acide formique pur cristallisé.

D'après Lorin, il est très-facile de préparer directement les éthers de l'acide formique en chauffant simultanément la glycérine, l'acide oxalique et l'alcool correspondant, dans les proportions indiquées par la théorie et en distillant l'éther formé, après décomposition de l'acide oxalique.

Les avantages du procédé de Lorin ont été complétement confirmés par les essais de Parot (5) et par ceux de Sticht (6); ce dernier a obtenu, au moyen de $37^{kgr}.5$ d'acide oxalique et de 50 kilogrammes de glycérine, 31 kilogrammes de formiate de sodium pur.

J. Stinde (7) a décrit un autre procédé direct de préparation de l'éther formique. Ce procédé consiste a faire réagir le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique sur l'amidon en

---

(1) Dœbereiner. *Gib. Ann.*, t. LXXI, p. 107.

(2) Jodin. *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 412 et 1179.

(3) Berthelot. *Ann. chim. phys.*, t. XLVI, p. 477 ; *Ann. Chem. Pharm.*, t. XCVIII, p. 139.

(4) Lorin. *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 382 et 386; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVIII p. 300 et 304.

(5) Parrot. *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 288.

(6) Sticht. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXII, p. 427.

(7) Stinde. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 402.

présence de l'alcool. L'amidon se décompose en acide formique, en acide carbonique et en eau; l'acide formique éthérifie l'alcool. Voici le mode opératoire que recommande Stinde :

Dans une chaudière de fer, à revêtement de plomb, reliée à un appareil condensateur, on introduit 4kgr.5 d'amidon (de la poudre d'Arrowroot, de préférence), avec 14kgr.5 de bioxyde de manganèse à 35 pour 100, ou avec la quantité correspondante d'un bioxyde de richesse différente, et l'on ajoute un mélange refroidi de 14 kilogrammes d'acide sulfurique et de 10 kilogrammes d'alcool à 80 pour 100. On provoque la réaction au moyen d'un courant de vapeur, et elle se continue sans qu'il soit besoin de chauffer davantage. Il passe d'abord de l'alcool inaltéré; ce qui distille ensuite est de l'éther formique, enfin, en secondant la distillation par un courant de vapeur, enfin, on recueille surtout de l'acide formique aqueux. Ces produits sont reçus séparément. Avec 4kgr.5 d'amidon on a obtenu de cette manière de 7 à 8 kilogrammes d'éther formique, et en répétant l'opération avec les mêmes matières dans les mêmes proportions, on peut facilement fabriquer, en un jour, 50 kilogrammes d'éther formique.

Une propriété de l'acide formique qui trouvera peut-être quelque jour une application pratique universelle et qui a été étudiée par Jodin (1), est sa valeur antiseptique. D'après les expériences de ce chimiste, l'acide formique libre empêche complétement la nutrition de la levûre et des organismes analogues dans les liquides alimentaires azotés. Il empêche, par exemple, la fermentation dans les solutions de sucre qui sont mélangées avec l'ammoniaque, l'acide phosphorique et la potasse. Les effets sont bien plus énergiques que ceux du phénol. Cependant, pour la conservation de la viande, le phénol s'est montré plus efficace que l'acide formique, sans doute parce que le liquide alcalin qui découle de la chair sature en partie l'acide et le rend ainsi inactif.

ACIDE ACÉTIQUE $C^2H^4O^2$

Le développement de l'industrie de l'acide acétique dans ces derniers temps est traité compendieusement dans un Mémoire particulier inséré dans le deuxième tome des *Comptes-rendus* de l'exposition de Vienne. (Ce Mémoire paraîtra dans notre prochaine livraison. — Dr Q.)

ACIDE PROPIONIQUE $C^3H^6O^2$

Cet acide n'a pas encore trouvé d'applications industrielles; les propriétés physiques de ses éthers, telles du moins qu'on les connaît aujourd'hui, ne paraissent pas convenir aux besoins de la parfumerie, aussi ne s'est-on pas encore occupé des moyens de le préparer en grand et à bon marché.

ACIDE BUTYRIQUE $C^4H^8O^2$

Les deux modifications isomères de l'acide butyrique : l'acide butyrique dit *normal* CH^3CH^2COOH, et l'acide isobutyrique $(CH^3)^2CHCOOH$ ont pris place, depuis quelque temps, dans le domaine de l'industrie chimique, parce que leurs éthers, caractérisés par un goût et une odeur spéciaux, sont précieux pour la parfumerie ainsi que pour la fabrication du rhum et du cognac.

La méthode ordinaire de préparation de l'acide butyrique normal sur une grande échelle, est basée sur ce fait observé depuis longtemps par Pelouze et Gelis (2) : cet acide prend naissance lorsqu'on détermine la fermentation du sucre par le fromage en putréfaction. Une solution aqueuse de sucre de canne, additionnée d'un peu d'acide tartrique, mélangée de fromage pourri et de lait aigre puis de craie, est abandonnée à la fermentation; au bout de dix jours environ, il s'est précipité du lactate de calcium qui, dans le cours de cinq ou six semaines, se transforme en butyrate, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène; par addition de carbonate de sodium, on transforme le lactate de calcium en lactate

(1) Jodin. *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 1179.
(2) Pelouze et Gelis. *Ann. chim. phys.*, t. X, p. 434.

de sodium, tandis qu'il se précipite du carbonate de calcium insoluble. On met l'acide butyrique en liberté au moyen de l'acide sulfurique. Après plusieurs purifications, cet acide est propre à la préparation de l'éther par le procédé ordinaire au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique. Cette méthode a l'inconvénient d'exiger beaucoup de temps; en outre, la purification de l'acide, nécessaire pour la préparation d'un éther privé de toute saveur étrangère, n'est pas suffisamment simple.

Les caroubes, c'est-à-dire les fruits de *Ceratonia siliqua*, se trouvent à bon marché dans le commerce.

Redtenbacher (1) a découvert qu'ils contenaient de l'acide butyrique.

J. Stinde (2) a recommandé l'emploi du caroube pour la préparation de l'éther butyrique destiné à l'industrie.

Les caroubes contiennent de l'acide isobutyrique (environ 2 ou 3 pour 100 de son poids), avec 42 ou 43 pour 100 de sucre de raisin; ce dernier entre en fermentation sous l'influence d'un ferment qui l'accompagne et fournit de l'acide butyrique. Selon les indications de Stinde, on triture, de préférence, dans un grand tonneau en bois, 50 kilogrammes de caroubes concassées avec de l'eau à la température de 28° centigrades, de manière à former une bouillie claire; au bout de quatre à cinq jours, on ajoute 12 kilogrammes de craie en poudre, et on abandonne le tout à la fermentation qui est terminée, en été, au bout de six semaines. La masse, à consistance de bouillie épaisse, qui en résulte, est alors éthérifiée directement dans un alambic au moyen d'un mélange de 12 kilogrammes d'acide sulfurique anglais et de 30 kilogrammes d'esprit de vin à 95 pour 100.

D'après H. Perutz (3), beaucoup de graisses contiennent assez d'acide butyrique pour servir utilement à la préparation de l'éther. L'acide butyrique ne se trouve pas seulement dans le beurre, où Chevreuil l'a découvert au cours de ses recherches classiques sur les corps gras; il se reecontre aussi dans beaucoup d'autres graisses à l'état d'éther glycérique. Quand on les saponifie par la chaux, le butyrate de calcium se trouve empâté dans la glycérine; on purifie cette dernière par le noir animal; le butyrate de calcium reste à l'état insoluble. On reprend le charbon d'os par l'alcool, le sel se dissout, et on peut alors le transformer directement en éther butyrique, en distillant la solution avec de l'acide sulfurique.

ACIDE VALÉRIANIQUE $C^5H^{10}O^2$

L'acide valérianique se trouve dans les racines de la *Valeriana officinalis*, de l'*Angelica officinalis* et de diverses autres plantes. Pour les usages de la médecine, on le prépare exclusivement en distillant les racines de la valériane au moyen de la vapeur d'eau. Pour les arts, qui emploient surtout l'éther éthylique et l'éther anhydre comme parfums, ce dernier surtout, sous le nom d'*essence de pommes* (4), on prépare l'acide valérianique en grand, au moyen de l'acide amylique de fermentation, par le procédé découvert par Dumas et Stas (5). Voici les proportions qui ont été indiquées comme les meilleures (6) :

A un mélange de 5.1 parties de bichromate de potasse et de 4 ou 5 parties d'eau, on ajoute peu à peu un mélange de 1 partie d'alcool amylique et de 3.9 d'acide sulfurique concentré. L'acide valérianique est distillé avec l'éther valériano-amylique et l'adéhyde valérianique. On purifie l'acide valérianique en formant le sel de sodium et en décomposant ce dernier par l'acide sulfurique; en le traitant par l'alcool éthylique ou l'alcool amylique et l'acide sulfurique, on le transforme en éthers correspondants.

Chez les membres les plus riches en carbone de cette série d'acides, tels que l'acide caproïque, etc., les propriétés utiles des éthers disparaissent de plus en plus.

---

(1) Redtenbacher. *Ann. Chem. Pharm.*, t. LVII, p. 177.
(2) Stinde. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIV, p. 67.
(3) Perutz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVII, p. 258.
(4) Kletzinsky. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 408.
(5) Dumas et Stas. *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXIII, p. 128.
(6) Lauross et Jazukowitsch. *Zeitschr. Chem. Pharm.*, 1864, p. 83.

ACIDE PÉLARGONIQUE $C^9H^{18}O^2$

L'acide pélargonique, selon R. Wagner, se trouve tout formé dans les coings; il fait exception à la règle générale que nous formulions après avoir parlé de l'acide valérianique. L'acide pélargonique forme avec l'éthyle un éther dont on se sert dans la fabrication du cognac artificiel. On l'emploie aussi pour aromatiser les vins. L'Angleterre en fabrique de grandes quantités destinées à cet usage.

Le mode de préparation le plus avantageux consiste à oxyder l'huile essentielle de rue (*ruta graveolens*) au moyen de l'acide nitrique (Gerhardt) (1); on le purifie en le transformant en sel de baryte. L'huile essentielle de rue contient, d'après des recherches récentes, l'éthylnonyl-acétone, qui, oxydé par l'acide nitrique, fournit de l'acide acétique et de l'acide pélargonique.

R. Wagner croit aussi que l'on peut préparer industriellement l'acide pelargonique en oxydant l'acide oléique par l'acide nitrique (Redtenbacher) (2).

Parmi les autres acides gras homologues, les acides vraiment dignes de ce nom sont l'acide palmitique et l'acide stéarique; ils sont répandus dans l'organisme sous forme de graisse; on les emploie dans une industrie importante à nombreuses ramifications qui a fait des progrès considérables durant les dix dernières années; ces progrès seront décrits plus tard dans l'article INDUSTRIE DES CORPS GRAS auquel nous renvoyons le lecteur.

Au nombre des autres acides organiques, se trouve tout un groupe d'acides polybasiques qui se forment en abondance pendant la végétation des plantes; ils sont connus sous le nom d'acides végétaux; plusieurs ont un emploi industriel étendu : ce sont les acides oxalique, tartrique et citrique.

ACIDE OXALIQUE (3)

L'acide oxalique, $C^2H^2O^4$ ou $\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}$ est, après l'acide carbonique, la plus oxygénée des combinaisons organiques; aussi, quand on oxyde les corps organiques dépourvus d'azote, la formation de l'acide oxalique précède, en général, le produit final de la réaction qui est l'acide carbonique. On peut le préparer, en effet, par l'oxydation d'un grand nombre de substances organiques, pourvu que cette oxydation ne soit pas trop énergique, qu'il n'y ait pas, par exemple, de combustion violente. Dans la nature il est répandu surtout chez les végétaux; il se trouve surtout à l'état de sel acide de potassium dans les *oxalis*, et à l'état de sel de calcium dans la garance. Cependant l'extraction de l'acide oxalique de ses sources naturelles n'a qu'une importance secondaire; on ne le prépare en grand que par l'oxydation des oxydes de carbone.

Autrefois cette oxydation était opérée par l'acide nitrique que l'on faisait réagir sur l'amidon et sur le sucre. Le rapport sur l'Exposition universelle de 1862 signalait, comme une grande nouveauté dans ce domaine de la chimie industrielle, l'emploi d'un alcali en fusion à titre d'agent d'oxydation, et celui de la sciure de bois comme substance oxydable (4). Cette formation de l'acide oxalique par fusion de l'hydrate de potassium avec la sciure de bois, le coton, le sucre, l'amidon, la gomme, l'acide tartrique et d'autres acides organiques avait déjà été découverte par Gay-Lussac en 1829. MM. Roberts, Dale et Comp., ont les premiers exécuté cette réaction sur une grande échelle (1857).

Aujourd'hui on procède exclusivement d'après cette méthode; on a essayé de remplacer la potasse caustique par la soude caustique, mais M. Possoz a prouvé, il y a déjà longtemps, que cette substitution n'était avantageuse qu'à la condition de ne pas être totale. Le rapport entre la quantité des hydrates de potassium et de sodium qui fournirait les résultats les plus

---

(1) Gehrardt. *Comptes-rendus*, t. XXVI, p. 226.
(2) Redtenbacher. *Ann. Chem. Pharm.*, t. LIX, p. 52.
(3) Par le docteur Oscar Dœbner.
(4) A.-W. Hofmann. *Reports of the Juries London*, 1862, p. 109.

favorables est très-différent selon les localités. Dans la fabrique de Roberts, Dale et Comp., à Warrington, on a employé, selon M. Fleck (1), un mélange de 1 partie $^1/_2$ en poids de KHO, et d'une partie de NaHO; d'après une indication de M. Chandelon (2), on prend une molécule de KHO pour 2 de NaHO (environ 1 partie en poids de KHO pour 1 $^1/_2$ de NaHO); dans la fabrique de Kunheim, à Berlin, on se servait d'un mélange de KHO et de NaHO à nombre égal de molécules. Plus tard, du moins en Allemagne, on a trouvé qu'il était plus avantageux de revenir à la fusion avec l'hydrate de potassium seul. C'est ainsi que l'on opère maintenant dans la fabrique de Kunheim, qui produit annuellement environ 200,000 kilogrammes d'acide oxalique, et une quantité de bioxalate de potassium (sel d'oseille) variant de 30,000 à 40,000 kilogrammes (3).

Il y a quelque temps, M. William Thorn (4) a publié une étude très-approfondie sur la préparation de l'acide oxalique au moyen de la sciure de bois, du son et de la lignose; ce travail a été exécuté dans le laboratoire du *Polytechnikum* de Stuttgart.

En voici les principaux résultats :

M. Thorn introduisait toute la quantité de sciure de bois dans des vases en fer contenant une lessive alcaline concentrée à 30 ou 42° Baumé; puis il chauffait à feu libre, en agitant constamment. Quand on emploie une lessive concentrée à 42° Baumé, cette lessive est absorbée par le bois, et l'on évite ainsi l'opération pénible qui consiste à mélanger la masse. M. Thorn ne se bornait pas à employer des quantités variables d'alcali, mais opérait aussi avec des couches d'épaisseurs différentes, car il avait remarqué que la quantité d'acide obtenue dépendait de la hauteur plus ou moins grande des couches de matière (de 0^m.01 à 0^m.015).

En fondant deux parties en poids d'hydrate de sodium avec une partie en bois, il a obtenu :

A 200 degrés..........	36.00 parties d'acide oxalique pour 100 de bois.			
A 240 degrés..........	33.02	—	—	—

En chauffant en couches minces :

A 200 degrés..........	34.68 parties d'acide oxalique pour 100 de bois.			
A 220 degrés..........	31.60	—	—	—

En fondant 4 parties de soude avec 1 de bois :

A 240 degrés.......... 42.30 parties d'acide oxalique pour 100 de bois.

En couches minces :

A 240 degrés.......... 52.14 parties d'acide oxalique pour 100 de bois.

Quand on chauffe rapidement au delà de 200 degrés, l'acide oxalique primitivement formé se décompose facilement.

En employant des mélanges d'hydrate de potassium et de sodium, M. Thorn a trouvé qu'un mélange de 50 parties de bois, 10 de KHO et 90 de NaHO, subit une violente décomposition aussitôt que la température a atteint 180 degrés. La température monte alors rapidement, même lorsqu'on éloigne le foyer. Au delà de 360 degrés il y a carbonisation. Augmente-t-on la quantité de potasse, on peut aussitôt élever la température. Au delà de 200 degrés, la masse fondue devient très-fluide et se boursoufle fortement, ce qui rend difficile de chauffer davantage; mais si on laisse refroidir le mélange à 60 ou 80 degrés, en remuant constamment de manière à obtenir une masse meuble, terreuse, il est alors possible de pousser plus loin l'élévation de température. Si maintenant on chauffe de nouveau, la masse reste plus épaisse et peut être chauffée à 240 ou 250 degrés. A cette dernière température, une partie de sub-

(1) Fleck. *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 515.

(2) Chandelon. *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 492.

(3) Pour ces Notices, ainsi que pour d'autres qui seront présentées plus tard, l'auteur doit les plus grands remerciements à M. le docteur H. Kunheim.

(4) Thorn. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 24; *Polytechnisches Centralblatt*, 1873, p. 1427 *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 428; *Moniteur scientifique*, 1874, p. 99.

stances humiques se décompose, l'extrait aqueux de la masse fondue prend une couleur plus claire, en même temps le rendement en acide oxalique augmente. Dans les essais qui sont reproduits dans le tableau suivant, on a employé pour 100 parties d'hydrate alcalin 50 parties de bois :

PROPORTIONS ENTRE KHO et NaHO	DEGRÉS DE TEMPÉRATURE	NOMBRE DES ESSAIS	ACIDE OXALIQUE POUR 100 PARTIES DE BOIS
20 : 30	190	2	19.78
»	200	1	21.50
»	240	2	30.04
30 : 70	190	3	21.38
»	240	4	38.89
40 : 60	190	1	14.00
»	200	3	30.35
»	240 ou 245	4	43.70
50 : 50	200	2	25.76
»	240 ou 245	4	39.04
60 : 40	200	3	30.57
»	240 ou 245	4	42.67
30 : 20	200 ou 220	4	45.59
»	240	3	61.32
90 : 10	240	2	64.24
100 : 0	240 ou 245	3	65.51

On voit, d'après ces essais, que le rendement est maximum lorsqu'on emploie l'hydrate de potassium seul. On a obtenu d'autres résultats lorsqu'on a chauffé la masse en couches minces.

On a introduit la sciure de bois dans une lessive à 42° Baumé (50 parties en poids de sciure pour 100 d'hydrate alcalin); la lessive ayant été complétement absorbée par le bois, on a chauffé la masse en couches de 1 centimètre d'épaisseur, en la remuant fréquemment pour éviter la fusion autant que possible. La masse reste plus poreuse que quand on la chauffe en couches épaisses, l'air a plus facilement accès, l'évaporation est plus rapide ainsi que l'oxydation des fibres végétales. La couleur du produit est plus sombre quand on emploie l'hydrate de potassium seul.

PROPORTIONS ENTRE KHO et NaHO	DEGRÉS DE TEMPÉRATURE	NOMBRE DES ESSAIS	ACIDE OXALIQUE POUR 100 PARTIES DE BOIS
0 : 100	200 ou 220	2	33.14
10 : 90	230	2	58.36
20 : 80	240 ou 250	4	74.76
30 : 70	240 ou 250	3	76.77
40 : 60	240 ou 250	6	80.57
60 : 40	240 ou 250	6	80.08
30 : 20	245	4	81.24
100 : 0	240 ou 250	6	81.23

Quand on emploie cette méthode, le rendement en acide oxalique est incomparablement plus considérable qu'auparavant. On voit, d'après ce qui précède, qu'un mélange de 40 par-

ties de KHO et de 60 de NaHO produit à peu près les mêmes effets que l'hydrate de potassium seul.

En présence du résultat donné par le chauffage en couche mince, M. Thorn a eu l'idée de pratiquer la fusion, en faisant pénétrer de l'air chaud dans la masse; mais il ne lui fut pas possible d'obtenir ainsi un plus fort rendement en acide oxalique. Par contre, il a suffi de chauffer moins longtemps. Une addition de bioxyde de manganèse à la masse fondue n'a pas donné de résultat plus satisfaisant.

Des essais faits avec les bois de diverses essences ont prouvé que les bois tendres étaient les meilleurs. En chauffant 50 parties de bois avec 40 de KHO et 60 de NaHO en couches minces, on a obtenu les résultats suivants :

ESSENCES	EAU HYGROMÉTRIQUE POUR 100	ACIDE OXALIQUE POUR 100	ACIDE OXALIQUE POUR 100 DE BOIS DESSÉCHÉ A 100 DEGRÉS
Sapin	15.0	30.5	94.70
Pin	15.0	80.5	94.70
Peuplier	14.0	80.1	93.14
Hêtre	8.6	79.0	86.43
Chêne	6.5	75.1	83.42

Dans la fabrique de Kuhnheim, on emploie exclusivement le sapin ou les bois résineux, non-seulement parce que le rendement est plus considérable, mais parce que les bois durs donnent des produits fortement colorés. Une substance bien préparée doit être jaune clair, presque blanchâtre. Chez M. Kuhnheim, on opère la fusion, en couches de 6 à 7 centimètres de hauteur, sur des plateaux de fonte.

D'après les essais de M. Thorn, il est avantageux de ne pas modifier essentiellement la proportion de 50 parties de bois pour 100 parties d'hydrate alcalin. Quand on augmente la quantité de bois, en opérant toutefois sur des couches minces, le rendement en acide oxalique, par rapport à la potasse, augmente de quelques centièmes, mais la préparation ultérieure de l'acide rencontre des difficultés pratiques.

La masse fondue peut être traitée de deux manières différentes : l'une consiste à faire bouillir l'extrait aqueux avec du lait de chaux, de manière à précipiter l'acide oxalique directement à l'état d'oxalate de chaux; l'autre, à laquelle on a recours dans le cas où l'on s'est servi d'un mélange d'hydrate de potassium et de sodium, consiste à laisser l'acide oxalique se séparer sous forme d'un oxalate de sodium difficilement soluble. Se sert-on de la première méthode, on a dans le précipité, à côté de l'oxalate de chaux, une grande quantité de carbonate du même métal; il faut donc employer plus d'acide sulfurique pour obtenir la décomposition ultérieure. En outre, des appareils plus grands, une quantité plus considérable de combustible sont nécessaires; ajoutez que les matières humiques contenues dans la liqueur alcaline sont retenues avec tenacité par les sels de chaux et communiquent ensuite à la solution de l'acide oxalique une coloration sombre. Dans la liqueur alcaline on récupère complétement l'alcali caustique. Mais après l'évaporation on est obligé de le calciner pour décomposer toutes les nombreuses matières organiques, puis de traiter de nouveau le résidu par la chaux, pour rendre à l'alcali sa causticité première.

Il est donc plus avantageux de séparer l'acide oxalique à l'état de sel de sodium cristallisé. D'après cette méthode, on commence par faire dissoudre à peu près la masse fondue dans l'eau bouillante et on concentre la solution jusqu'à 38° Baumé environ. A ce degré de concentration, la liqueur prend une viscosité qu'elle doit à la présence de beaucoup de substances humiques, surtout quand on a opéré la fusion en présence d'une grande quantité de bois; il devient donc impossible de décanter ou de filtrer pour séparer l'oxalate de sodium cristallisé. M. Thorn recommande d'employer dans les usines le filtre-presse ou la turbine

pour séparer les cristaux; il ajoute qu'il est préférable de dissoudre la masse fondue dans l'eau bouillante, puis de concentrer la solution. M. Fleck (1) a proposé de traiter la masse fondue par de l'eau à 16°; M. Thorn, au contraire, assure qu'il est préférable de dissoudre la masse fondue dans l'eau bouillante, puis de concentrer la solution. Dans ce dernier cas, la lessive mère est presque entièrement exempte d'acide oxalique, tandis que, dans le premier, non-seulement les carbonates alcalins et les alcalis caustiques se dissolvent, mais la solution retient aussi une quantité notable d'acide oxalique à l'état d'oxalate de potassium.

L'oxalate de sodium obtenu est dissous dans l'eau à 100 degrés; on fait bouillir le liquide pendant quelques heures avec un lait de chaux contenant un peu plus que la quantité de chaux calculée. Il est bon d'employer un liquide assez étendu, sinon la décomposition s'opère lentement; quand la transformation est terminée et qu'une petite partie du liquide filtré ne présente plus la réaction de l'acide oxalique, on enlève le liquide caustique, on lave le précipité avec de l'eau chaude et on filtre.

Il s'agit maintenant de décomposer l'oxalate de chaux par l'acide sulfurique; à cet effet, un excès d'acide est nécessaire. Comme M. Chandelon (2) l'a montré, il faut, pour 1 molécule d'oxalate, 3 molécules d'acide sulfurique. On triture le sel avec de l'eau, de manière à former unebouillie claire, et l'on ajoute, en remuant, la quantité d'acide sulfurique nécessaire à 15 ou 20° Baumé. On chauffe encore quelques heures après addition d'eau, et on filtre pour séparer le sulfate de calcium. La solution qui, à côté d'acide oxalique, contient aussi de l'acide sulfurique et du sulfate de calcium, est concentrée à 15° Baumé. Le sulfate de calcium cristallise par le repos. Après l'avoir séparé, on concentre le liquide jusqu'à 13° Baumé. Pendant le refroidissement, l'acide oxalique se sépare en longs cristaux, que l'on purifie en les faisant cristalliser de nouveau. On ne peut plus tirer parti de l'acide sulfurique.

Les lessives alcalines rentrent naturellement avec profit dans le cours de la fabrication; quand on les évapore et qu'on les calcine directement, la matière organique, malgré l'élévation de la température, n'est pas complétement détruite. Il est mieux, selon M. Thorn, d'évaporer les liqueurs alcalines à 40° Baumé, de les mélanger avec de la sciure de bois jusqu'à ce qu'elles soient complétement absorbées par cette dernière, puis de calciner cette masse en couche mince, jusqu'à ce que la lessive obtenue avec de l'eau tiède ne soit plus que faiblement colorée. La masse calcinée est un mélange de charbon, de carbonate alcalin et d'alcali caustique; sa porosité en rend le lessivage facile; lorsque la lessive a été rendue caustique par la chaux et concentrée à 40° Baumé, elle rentre dans la fabrication.

Récemment M. Dale (3) a introduit une petite modification à la préparation de l'acide oxalique par la sciure de bois. Cette modification a pour objet d'enlever à la cellulose, avant la fusion, la plupart des substances étrangères. M. Dale a atteint ce but en traitant préalablement la sciure de bois avec une solution chaude d'hydrate alcalin.

On a cherché à introduire dans la fabrication de l'acide oxalique, à la place de la sciure de bois, d'autres matières à bon marché. M. Possoz (4) a annoncé qu'il avait obtenu de l'acide oxalique (150 parties) en chauffant du son de froment (100 parties) avec de l'hydrate de potassium.

M. Thorn (5), qui a expérimenté la même substance, a chauffé 50 parties de son avec 40 parties de KHO et 60 parties de NaHO entre 240 et 245 degrés. Il a obtenu, dans le cas le plus favorable, de 79 à 82 d'acide oxalique pour 100 parties de son. La solution d'acide oxalique ainsi préparée est pure, très-peu colorée; le son n'est donc pas plus avantageux que le bois, sous le rapport du rendement, et il coûte beaucoup plus cher.

M. Thorn a étendu aussi ses essais à la lignose. Cette substance, on le sait, est de la cellulose pure, de la fibre végétale, que l'on a débarrassée de la matière incrustante en la faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique. La cellulose est transformée par l'acide chlorhydrique

(1) Fleck. *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 515.
(2) Chandelon. *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 492.
(3) Dale. *Patent-Specification*, 1872, n° 2137; *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 192.
(4) Possoz. *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 110.
(5) Thorn. Au passage déjà cité.

étendu en sucre de raisin. Peut-être ainsi parviendra-t-on à combiner la préparation du sucre de raisin et partant de l'alcool avec celle de la fibre végétale pure et la préparation consécutive de l'acide oxalique. En chauffant une quantité de lignose, qui correspondait à 50 parties en poids de bois avec 100 parties d'hydrate de sodium, le tout en couche mince à 205 ou 240 degrés, on n'a récolté que 22 ou 31 parties d'acide oxalique pour 100 de bois. Il semble donc que la cellulose spongieuse contribue plus à la formation de l'acide oxalique que la lignose restant après le traitement de l'acide chlorhydrique.

M. Pernod (1) se propose d'extraire, pendant la préparation de la garancine, l'acide oxalique contenu dans la garance ; la garancine, on le sait, est de la garance que l'on a traitée par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique, pour décomposer quelques matières nuisibles à la teinture. L'acide employé contient l'acide oxalique mis en liberté par la décomposition de l'oxalate de chaux contenu dans la garance; par un traitement convenable, on peut préparer l'acide oxalique à l'état de pureté.

M. H. Müller (2) recommande de récupérer l'acide oxalique des résidus qui se trouvent dans la cuve aux mordants après la teinture des tissus en rouge turc. Plus loin, en traitant de l'acide tartrique, nous donnerons quelques informations à ce sujet.

M. Tessié du Motay (3) emploie, d'après un brevet français, la pulpe de betterave pour préparer l'acide oxalique; il la traite par les alcalis caustiques de la même manière que l'on fait pour la cellulose.

L'acide oxalique et quelques-uns de ses sels, particulièrement le bioxalate de potassium (sel d'oseille), ont des applications assez nombreuses. On emploie une grande quantité d'acide oxalique comme mordant dans l'impression des indiennes, dans la teinture de la laine et de la soie, dans l'impression sur laine, dans le blanchîment de la paille ; on s'en sert aussi pour enlever les taches d'encre et de rouille. Nous mentionnerons encore un brevet français de M. Manoury (4), qui propose d'employer l'acide oxalique pour la séparation du jus de betteraves. Pour 5000 kilogrammes de jus de betteraves, il emploie 125 grammes d'acide oxalique. On facilite, s'il faut l'en croire, la compression de la pulpe en appliquant l'acide sur la râpe elle-même, et l'on obtient une plus grande quantité de jus.

Il n'est peut-être pas superflu de rappeler que l'acide oxalique est un poison violent. La craie finement pulvérisée est le meilleur contre-poison.

Le prix de l'acide oxalique, comme celui de la plupart des produits chimiques, a diminué considérablement pendant ces dernières années. D'après une communication de M. Kuhnheim, le prix de cet acide, dans le commerce en gros, est de 54 ou 60 marcs les 50 kilogrammes (le marc vaut 1 fr. 25 c.).

ACIDE TARTRIQUE

L'acide tartrique $C^4H^6O^6$ est, dans le système chimique, un dérivé de l'acide succinique. Il peut être préparé synthétiquement à l'aide de ce dernier. L'acide tartrique peut être appelé *acide bioxysuccinique* $C^2H^2O^2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$. On doit distinguer diverses modifications qui diffèrent surtout par les différentes manières dont elles agissent sur la lumière polarisée. L'acide tartrique du règne végétal se rencontre en petite quantité dans les baies acides et douces ; il est très-répandu dans les racines, les écorces, les bois et les feuilles ; il dévie le plan de polarisation à droite ; tel est l'acide tartrique *dextrogyre*. Dans beaucoup de raisins, et particulièrement dans les raisins hongrois, on rencontre l'acide *paratartrique* isomère, dont la solution n'exerce aucun effet sur les rayons polarisés. Cet acide peut être scindé, par des procédés dont nous n'avons pas ici à faire la description, en deux acides isomères, l'un levo-

---

(1) Pernod. *Moniteur de la teinture*, 1870, p. 10 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCV, p. 478; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 579.

(2) Müller. *Chem. Centralbl.*, 1871, p. 134 et 287 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 227.

(3) Tessié du Motay. *Bulletin de la Société chimique*, 1874, p. 287.

(4) Manoury. *Bulletin de la Société chimique*, 1874, p. 45 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 675.

gyre et l'autre dextrogyre. Le premier dévie le rayon lumineux à gauche de la même quantité que le second ; l'acide tartrique ordinaire le dévie à droite. Il faut enfin distinguer l'*acide tartrique inactif*, qui se forme toujours en même temps que l'acide paratartrique. Également inerte en présence de la lumière polarisée, l'acide tartrique inactif se distingue de ses congénères par une plus grande solubilité dans l'eau. Le seul de ces corps qui ait une importance dans les arts est l'acide tartrique dextrogyre, que la nature nous présente dans le jus de la grappe en quantités assez considérables. Pendant la fermentation du vin nouveau, il se forme de l'alcool, de l'eau s'évapore et du bitartrate de potassium se dépose. Ce sel, connu sous le nom de *crème de tartre*, est la matière première qui sert à la préparation de la plus grande partie de l'acide tartrique.

Le procédé de préparation est resté à peu près le même depuis la découverte de Scheele (1), à qui l'on doit ce corps, ainsi que tant d'autres, et depuis la description détaillée donnée par Klaproth (2). On ajoute de la chaux ou de la craie au tartrate acide de potassium dissous ou suspendu dans l'eau. La moitié de l'acide tartrique se précipite à l'état de sel de calcium et l'autre moitié reste sous forme de tartrate neutre de potassium. On verse alors du chlorure de calcium. Tout l'acide de la crème de tartre est alors transformé en tartrate de calcium. On met ce sel en digestion avec de l'acide sulfurique, qui déplace l'acide tartrique, puis on fait évaporer la solution d'acide tartrique jusqu'à cristallisation.

Bien que le procédé soit connu dans ses traits généraux, on agréera peut-être quelques détails que nous empruntons à un récent Mémoire de M. M. Kurtz (3).

On trouve encore une source d'acide tartrique dans la levûre de vin, dans les résidus de la fabrication du sel de Seignette et dans ceux des raffineries de sel de tartre.

Pour préparer le tartrate de calcium au moyen de la crème de tartre brute, on introduit de 500 à 750 kilogrammes de cette dernière dans une grande cuve de 100 hectolitres de capacité remplie d'eau aux $^4/_5$. On chauffe l'eau par la vapeur jusqu'au voisinage du point d'ébullition et on la met en mouvement au moyen d'un agitateur. On cesse de faire arriver la vapeur et on précipite la moitié de l'acide du sel de tartre par addition de craie pulvérisée. Il faut, par une bonne ventilation, protéger l'ouvrier contre les torrents d'acide carbonique qui se dégagent.

On emploiera moins de craie que ne l'indique la théorie (18$^{\text{parties}}$.8 de bitartrate de potassium exigent 5 de craie), car la crème de tartre brute contient rarement plus de 80 pour 100 de tartrate acide de potassium, et, de plus, quand la neutralisation est complète, la magnésie, l'alumine, le sesquioxyde de fer, etc., qui se trouvent généralement dans ce produit, sont précipités en même temps que le tartrate de calcium. Lorsque la crème de tartre est très-riche en corps de cette nature, il est bon d'ajouter, au commencement de l'opération, un peu d'acide chlorhydrique (de 25 à 50 livres) et de ne pas neutraliser complétement, sinon, plus tard, la présence du sulfate de magnésie, de l'alun et des autres sels gênerait la cristallisation de l'acide tartrique.

Pour transformer le tartrate neutre de potassium en sel de calcium, M. Kurtz recommande l'emploi du sulfate de calcium, ordinairement moins cher que le chlorure (4). La quantité de craie employée règle la quantité de plâtre nécessaire ; pour 5 parties de craie, il faut 8.6 de plâtre. On peut ajouter le dernier corps avant ou après la neutralisation par la craie ; il n'y a aucun inconvénient à ce qu'il soit en excès. On verra plus loin que l'on prépare aussi l'acide tartrique au moyen de la lie de vin. Le tartrate de calcium qui se forme, dans ce cas, au cours de la préparation est très-pur, et ce tartrate fournit à son tour un sulfate de calcium pur. On fera donc bien de se servir de ce produit.

La réaction du sulfate de calcium sur le tartrate neutre de potassium est assez lente et

---

(1) Retzius et Scheele. *Abhandl. d. Schwed. Ac. d. Wissensch.*, 1770, p. 207.

(2) Klaproth, Matth et Parkes. *Dissert. de sale essentiali tartari. Gottling,* 1799.

(3) Kurtz. Die fabrication der Weinsæure, *Chem. Centralbl.*, 1871, p. 713 ; en extrait dans le *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 379 ; voyez aussi *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 85.

(4) On a, ce semble, oublié ici que le tartrate de calcium est assez soluble dans la solution de sulfate de potassium et que, par suite, on doit perdre une quantité notable du premier sel.

exige plusieurs heures. Aussitôt que l'acide acétique ne produit plus de précipité dans une petite partie du liquide filtrée et refroidie, la réaction est terminée. On laisse alors refroidir à 50 degrés le contenu de la cuve et on le soutire dans un autre bassin où le tartrate de calcium doit se déposer; on a soin de faire passer le mélange à travers un tamis pour retenir les corps étrangers, copeaux, marc, etc., qui se trouvent généralement dans la crème de tartre brut. Au bout d'un laps de temps variable entre trois et quatre heures, le tartrate de calcium s'est déposé et l'on siphonne la lessive; elle est riche en sulfate de potassium. Le sel de calcium lavé trois fois est suffisamment pur pour être soumis aux opérations ultérieures.

Dans la *levûre de vin*, on rencontre une autre matière propre à la préparation du tartrate de calcium; pendant le printemps qui suit la préparation du moût, quand la fermentation principale est terminée, il s'est formé dans le vin un dépôt qui constitue à peu près les 5 centièmes de ce liquide. Après le soutirage, on presse cette matière que l'on appelle *lie*, et on retire environ $^5/_8$ d'un liquide connu sous le nom de *vin de pressure*. La lie comprimée était autrefois employée comme un bon engrais, lorsque M. L. Seybel (1) signala sa teneur en tartrate et la fit servir à la préparation de l'acide tartrique. On opère aussi directement sur la lie qui n'a pas été comprimée. Quand on réserve la lie pour fabriquer l'acide tartrique pendant le reste de l'année, on la presse et on la dessèche; sous cet état, elle porte le nom de *lie sèche*.

Pressée ou non, la lie sert d'abord à la distillation de l'eau-de-vie, connue sous le nom d'*eau-de-vie de marc*. Débarrassé par la rectification d'une quantité considérable de produits de mauvais goût, ce liquide donne un *esprit* très-recherché par les fabricants de liqueurs, Quand la distillation est terminée, on étend le résidu, si cela est nécessaire, avec de l'eau, et on le siphonne dans une grande cuve de 100 à 150 hectolitres. On y introduit environ 2500 kilogrammes de levûre, on remplit presque totalement d'eau, on ajoute environ 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique brut, et l'on chauffe à la vapeur presque jusqu'à l'ébullition, pendant qu'un agitateur remue la masse. Le contenu de la cuve abandonné à lui-même pendant quelques heures forme un dépôt; on soutire le liquide clair dans une seconde cuve où on le neutralise à peu près avec de la craie pulvérisée, en agitant constamment. Tout l'acide tartrique est précipité par le chlorure de calcium qui se forme. Le liquide est ensuite conduit dans un bassin dans lequel le tartrate de calcium se dépose et est lavé. On presse encore une fois le dépôt fangeux de la première cuve pour en retirer plus tard l'acide tartrique qu'il contient. Le produit de la compression peut servir à la préparation du *noir de vigne* (*Rebschwarz*).

Quand on emploie la lie sèche, que l'on exploite en automne et en hiver, il faut d'abord la moudre pour la pulvériser; on lui fait ensuite subir le même traitement qu'à la lie humide. Le tartrate de calcium, préparé au moyen de la lie, se distingue avantageusement par sa pureté de celui qui provient de la crème de tartre.

On opère sur les résidus de la fabrication du sel de Seignette et sur ceux des raffineries de crème de tartre, comme on fait sur la lie.

Le tartrate de calcium, quelle qu'en soit l'origine, est maintenant décomposé par l'acide sulfurique. Il faut employer plus que la quantité théorique d'acide (qui est de 42 parties pour 9.4 de tartrate de calcium), car on n'obtient de beaux cristaux d'acide tartrique que dans des solutions fortement acidifiées par un acide minéral; d'autre part, s'il restait dans la liqueur un peu de tartrate de calcium, ce serait là un grave obstacle à la cristallisation de l'acide tartrique. Ajoutons, à ce sujet, que si le tartrate de calcium n'avait pas été bien lavé, il pourrait retenir un peu de sulfate de potassium, et que ce sel, comme le tartrate de calcium, entraverait fortement la cristallisation de l'acide tartrique. Voici les détails de la décomposition du tartrate de calcium par l'acide sulfurique : on mélange le sel et l'acide dans un bassin

---

(1) Seybel. Conférence faite à la séance du 21 avril 1854 de la Société industrielle du Rhin-Inférieur. M. Seybel calcule que pour une production annuelle de 40 millions de *eimer* de moût on pourrait retirer de la lie 120,000 *centner* de crème de tartre et 300,000 *eimer* d'alcool, le tout représentant une valeur de 10 millions de *gulden*.

convenable, on ajoute l'eau nécessaire pour une bouillie épaisse, et on porte le liquide à la température de 75 degrés, au moyen de la vapeur d'eau, en agitant continuellement. Aussitôt que l'acide sulfurique se trouve en excès notable, ce que l'on apprécie au volume du précipité que fournit une petite quantité de liquide essayée par la solution du chlorure de calcium, on filtre pour séparer l'acide tartrique du sulfate de calcium précipité ; on évapore ensuite le liquide en le faisant bouillir dans des cuves de plomb munies de serpentin à vapeur. Lorsque la liqueur est devenue plus concentrée, la température ne doit pas dépasser 70 ou 75 degrés, sinon l'acide sulfurique exercerait son action déshydratante et carbonisatrice. Quand la concentration est de 40° Baumé, on soutire dans de grands bassins d'argile garnis de plomb, et on abandonne à la cristallisation. Les liqueurs-mères sont encore évaporées trois fois; le produit définitif est traité de nouveau comme matière brute; on place les cristaux dans des turbines pour les faire égoutter, on les redissout, on amène le liquide à 27° Baumé, on le décolore par le noir animal, on le filtre, on lui ajoute un peu d'acide sulfurique, on l'évapore à 35 ou 40° Baumé, et on l'abandonne de nouveau dans les bassins à cristallisation. Lorsque l'acide est bien cristallisé, on l'égoutte à la turbine, on le dessèche et on le tamise. Il retient toujours un peu de plomb ou d'acide sulfurique. Pour les usages pharmaceutiques, on le dissout encore une fois et on le fait cristalliser sans addition d'acide dans des vases en terre. Les cristaux, par leurs dimensions et leur forme, diffèrent essentiellement de ceux de l'acide préparé pour les arts. Le résidu du tamisage est pulvérisé au moyen de meules, et se vend dans le commerce sous le nom d'*acide préparé* (*præparirte sæure*). C'est l'espèce la plus impure.

L'emploi de la lie de vin, comme matière première, est la plus importante innovation qui ait été introduite au cours des dix dernières années dans la préparation de l'acide tartrique. Jusqu'à présent cette fabrication était spéciale à l'Autriche-Hongrie; elle ne tardera pas, sans doute, à se répandre plus loin, car la consommation de l'acide tartrique dans la pharmacie, dans la teinture et particulièrement dans la fabrication des vins artificiels, augmente de jour en jour, tandis que la production de la crème de tartre naturelle est limitée, et que, par conséquent, son prix augmente constamment. M. Kürtz (1) nous apprend que dans le Wurtemberg, pour une production annuelle de vin s'élevant à 300,000 hectolitres, les $^5/_{100}$ de ce volume ou 15,000 hectolitres qui représentent la lie, ne trouvent pas d'emploi si ce n'est comme engrais, très-efficace d'ailleurs, tandis que, après la compression fournissant $^5/_8$ de vin de pressure, le résidu contient de la crème de tartre et, partant, de l'acide tartrique pour une valeur de 17,000 ou 28,000 thalers.

M. Nessler (2) parle aussi de la préparation de la crème de tartre au moyen de la levûre de vin ; il recommande de traiter par l'eau chaude le résidu de la distillation de la lie, et de verser la solution chaude de crême de tartre à travers des sacs liés à l'extrémité inférieure, de manière à filtrer aussi rapidement que possible.

Ce n'est pas seulement dans la lie de vin qu'il existe une grande quantité d'acide tartrique, il y en a également dans le *marc*. MM. Juette et de Pontèves (3) commencent par soumettre le marc à la distillation ; il se forme alors une certaine quantité de sucre de raisin que l'on transforme en alcool par fermentation. Après avoir décanté le liquide sucré, on ajoute du lait de chaux et l'on traite le tartrate de calcium ainsi produit de la manière que l'on sait. Dans le Mémoire cité, il est dit que la quantité de marc qui reste après la production de 1 million d'hectolitres de vin fournirait 200,000 kilogrammes d'acide tartrique représentant une valeur de 600,000 francs.

Pour préparer le tartrate de potassium acide pur à l'aide du produit naturel, on raffine ce dernier, c'est-à-dire qu'on le dissout dans l'eau chaude, on le décolore avec le noir animal et on le fait cristalliser. On a l'habitude de déterminer la valeur de la solution d'une quantité donnée de crème de tartre en neutralisant cette solution avec de la lessive de soude normale.

---

(1) Kurtz. *Würtemberg. Gewerbeblatt*, 1872, p. 161 ; *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 85 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 364.

(2) Nessler. *Pol. Notizbl.*, 1870, p. 105 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 433.

(3) Juette et de Ponthèves. *Annales du génie civil*, 1867, p. 535 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 245.

Dans la préparation de l'acide tartrique et du tartrate acide de potassium pur, il est important de rappeler que la crème de tartre brut contient toujours, souvent en quantités très-considérables, du tartrate de calcium, sans compter les substances qui y sont quelquefois ajoutées par fraude, telles que le sable. C'est ce qui résulte d'une série d'analyses de M. Sticht (1) ; ce chimiste a trouvé que des tartrates blonds présentaient la composition centésimale suivante :

	PAYS D'ORIGINE			
	Espagne.		Allemagne.	
Crème de tartre..........	41.36	84.6	34.0	84.5
Tartrate de calcium	52.00	10.4	33.8	7.8

Voici la composition centésimale de plusieurs crèmes de tartre rouges :

	PAYS D'ORIGINE					
	Opporto.			Messine.		
Crème de tartre..........	90	62	48	75	75	84
Tartrate de calcium	4	11.7	5.2	13	9	9

Les caux-mères de la fabrication de l'acide tartrique deviennent de plus en plus riches en acide sulfurique et autres impuretés. C'est dans ces eaux-mères que Charles Kestner (2), en 1822, a découvert l'acide paratartrique isomère avec l'acide tartrique. D'après des recherches récentes dues à M. Jungfleisch (3), l'acide paratartrique se forme en même temps que l'acide tartrique inactif quand on maintient longtemps à une haute température de l'acide tartrique ordinaire et de l'eau. Cette transformation a toujours lieu dans la préparation industrielle de l'acide tartrique, quand, en évaporant les liquides, on n'observe pas certaines précautions. Dans la fabrique de Kestner, à Thann, on évapore à 50 degrés les dissolutions dans une atmosphère raréfiée. Les eaux-mères contiennent, à côté de l'acide paratartrique, de l'acide tartrique inactif. Dans une fabrique près de Vienne, on concentre les dissolutions par la vapeur surchauffée ; la température dépasse souvent alors de beaucoup 100 degrés. Ici l'acide tartrique subit la transformation, et les eaux-mères contiennent des quantités considérables d'acide tartrique inactif et une assez grande proportion d'acide paratartrique. Dans une fabrique anglaise, on prépare à feu nu ; la perte en acide tartrique est encore plus considérable ; les eaux-mères renferment de grandes quantités des produits de transformation ; elles forment un résidu embarrassant, surtout à cause des sels d'alumine qu'elles contiennent : mélangées avec de la craie, elles donnent naissance à un précipité qui n'est pas du tartrate de calcium, mais un tartrate double d'aluminium et de calcium, lequel, mélangé avec du tartraque de calcium récemment préparé, introduit de nouveau de l'alumine dans le cours de la fabrication, ce qui rend difficile et empêche même complétement la cristallisation des eaux-mères.

L'acide tartrique a des applications très-étendues, on le sait ; on l'emploie comme mordant dans la teinture et l'impression sur étoffes. L'impression des tissus en rouge de Turquie fait perdre annuellement un grand nombre de quintaux d'acide tartrique (et d'acide oxalique) sous forme de précipité de chaux qui se dépose dans la cuve au mordant, car on le rejette comme inutile. M. A. Müller a fait des efforts louables pour tirer parti de ces acides. D'après son procédé (4), on peut récupérer presque sans perte et à peu de frais tout l'acide tartrique de ces précipités. Une étoffe teinte en rouge ou en bleu, lorsqu'elle est couverte, aux endroits qui doivent redevenir blanches, d'un mélange d'acide tartrique et d'agents d'empâtement,

(1) Sticht. *Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm.*, t. XX, p. 447 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 82.

(2) Kestner. *Comptes-rendus*, t. XXIX, p. 526 et 557 ; t. XXXI, p. 7 et 18.

(3) Jungfleisch. *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 146 ; *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 186.

(4) Müller. *Chem. Centralbl.*, 1871, p. 134 et 287 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 227 ; *Deutsche Industrie Zeitung*, 1871, p. 183 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 818.

perd sa couleur à ces places quand on la plonge dans un bain de chlorure de chaux. Il faut commencer par analyser le précipité contenu dans la cuve aux mordants et qui renferme les sels de chaux de l'acide tartrique, etc. Voici comment on opère : à 10 grammes du précipité lavé, en suspension dans l'eau, on ajoute de l'acide sulfurique normal jusqu'à ce que tout le calcium soit précipité à l'état de sulfate, ce qui est facile à reconnaître au moyen du chlorure de baryum. Après l'analyse, on porte le précipité dans des chaudières de fer ; par 100 kilogrammes, on ajoute 50 litres d'eau et la qualité d'acide sulfurique calculée, tout en agitant la masse et en élevant la température jusqu'à l'ébullition au moyen de la vapeur. Le liquide, séparé du sulfate de calcium, contient de 95 à 98 pour 100 de l'acide tartrique du précipité. Quand la liqueur renferme, en outre, de l'acide sulfurique, on précipite ce dernier par le tartrate de baryum. Après épaississement, elle peut encore une fois servir directement pour l'impression, parfois aussi on l'évapore jusqu'à cristallisation. Quand, au lieu de la solution de chlorure de chaux, on s'est servi du chlorure de soude (*eau de Labaraque*), l'acide tartrique se trouve dessous à l'état de sel de sodium. On ajoute alors de la solution de chlorure de chaux, ce qui a pour effet de précipiter du tartrate de calcium et de reconstituer le liquide décolorant primitif.

Un excellent procédé pour la préparation de l'acide tartrique consisterait dans l'emploi de l'acide hydrofluosilicique (1). Quand on mélange le bitartrate de potassium avec cet acide, il se produit au sein de la solution d'acide tartrique un fluorure double de silicum et de potassium insoluble, combinaison qui, traitée par le carbonate de calcium ou de la manière qui a été indiquée dans la première partie du *Rapport officiel sur l'Exposition de Vienne,* fournit un produit bien plus précieux que le sulfate ou le chlorure de potassium. De la combinaison de calcium ainsi obtenue on retire l'acide hydrofluosilicique. M. Kessler a pris en 1858 un brevet pour cette découverte (2); mais ce procédé ne s'est pas répandu à cause de la difficulté de préparer l'acide hydrofluosilicique. Il serait très-désirable que l'on découvrît bientôt une méthode simple et facile de préparation de cet acide.

Nous n'avons aucune nouveauté importante à faire connaître relativement à la fabrication et à l'emploi des sels divers de l'acide tartrique usités dans l'industrie et la pharmacie, tels que le tartrate neutre et le tartrate acide de potassium, le sel de Seignette, l'émétique.

ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique $C^6H^8O^7$ est tribasique, sa constitution est représentée par la formule

$$C^3H^4(OH)\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\\COOH\end{array}\right.$$

; il est le produit de substitution hydroxylée d'un acide $C^3H^5(COOH)^3$. Telle est la formule de l'acide tricarballylique, combinaison que l'on peut préparer, en effet, par réduction de l'acide citrique ; mais on n'est pas encore parvenu à préparer artificiellement l'acide citrique, soit au moyen de l'acide tricarballylique, soit par tout autre procédé.

On est donc invité à rechercher son origine dans la nature ; il n'est pas rare de le rencontrer dans le règne végétal ; on le trouve surtout dans les groseilles, les gadelles, les airelles rouges et dans plusieurs autres fruits d'une saveur acide et sucrée. On le rencontre principalement en grande quantité dans les citrons.

La majeure partie de l'acide citrique est préparée avec le jus de citrons, article d'exportation très-important de la Péninsule ibérique, de la Péninsule italique, de la Sicile, de quelques îles des Indes occidentales et des îles Sandwich. On soumet à l'action de la presse les citrons proprement dits, les limons et les bergamottes, avant que ces fruits du *Citrus medica*, du *C. Limonum* et du *C. Bergamia*, ne soient parvenus à maturité complète. La valeur du jus varie beaucoup, sa teneur en acide citrique serait de 6 ou 7 pour 100. En outre, on trouve, dans le commerce, du jus de citron concentré à 23 ou 25° Baumé. Ce produit contient 23 pour 100 d'acide. Le jus de citron est souvent falsifié, surtout par addition

---

(1) Voir le *Rapport officiel sur l'Exposition de Vienne*, t. I^{er}, et *Moniteur scientifique*, 1876.

(2) Voyez A.-W. Hofmann. *Reports by the Juries*. London, 1863, p. 112.

d'acide sulfurique; quelquefois on en augmente la densité en ajoutant du sel de cuisine ou de l'eau de mer pendant l'évaporation. Généralement on suit le procédé indiqué par le grand Scheele (1), à qui est due la découverte de l'acide citrique. On ajoute au jus de citron de la craie et du lait de chaux, on précipite ainsi du citrate de calcium difficilement soluble $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$, et on décompose ce dernier par l'acide sulfurique. On évapore la solution aqueuse jusqu'à cristallisation; on répète cette opération plusieurs fois.

Il est facile de voir qu'il est plus simple et plus avantageux de traiter dans nos fabriques le citrate de calcium préparé avec du jus de citron frais sur le lieu même de la récolte. C'est ce qui a lieu très-souvent aujourd'hui. Le citrate de calcium du commerce contient ordinairement de 80 à 90 pour 100 de citrate de calcium pur, et exige, pour sa décomposition, selon sa richesse, de 60 à 70 livres d'acide sulfurique à 60° Baumé par *centner* (50 kilogrammes). La solution d'acide citrique séparée du sulfate de calcium par filtration est, selon la cristallisation que l'on désire, évaporée jusqu'à 35 ou 37° Baumé, puis abandonnée au refroidissement. Les cristaux doivent être desséchés à une température modérée; sinon ils tombent facilement en déliquescence (ils fondent déjà à 100 degrés dans leur eau de cristallisation). On trouve souvent dans le commerce, M. G. Schnitzer (2) nous l'apprend, du citrate de calcium à demi décomposé, surtout dans les envois de Sicile, tandis que le citrate d'Espagne se conserve longtemps sans décomposition. La cause de cette modification consisterait dans le mode de préparation qui est défectueux. Le jus faiblement chauffé (recommandation importante) ne doit être neutralisé par la chaux ou par la craie que jusqu'à réaction faiblement acide, parce qu'un excès de chaux précipite aussi les éléments du jus qui produisent la fermentation. Cependant il faut avoir soin de ne pas neutraliser complétement le jus par la chaux, surtout quand on l'a chauffé pendant cette addition. La cause de ce fait n'a pas encore été expliquée. Peut-être la présence de l'acide phosphorique, du phosphate de fer ou du phosphate d'aluminium exerce-t-elle quelque influence. Veut-on que le citrate de calcium puisse se conserver longtemps sans décomposition, on enlève le liquide dans lequel s'est formé le précipité, on commence par laver ce dernier à l'eau chaude (le citrate de calcium est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude : d'après les déterminations de M. Warington (3), une partie en poids de citrate se dissout dans 1180 parties d'eau à 14 degrés, et dans 1730 parties d'eau à 90 ou 100 degrés). Après avoir lavé à l'eau chaude et fait égoutter à la turbine, si cela est possible, on fait sécher immédiatement au soleil ou dans des endroits aérés; le produit ainsi obtenu peut se conserver sans altération, pourvu qu'il soit garanti contre l'humidité pendant le transport et dans les magasins.

On a proposé de nombreuses méthodes basées sur le remplacement du citrate de calcium par un autre citrate. C'est ainsi que M. Perret (4) conseille de préparer avec le jus de citron frais du citrate de magnésium et de livrer ce dernier aux fabriques. Ce procédé complique la préparation de l'acide et la rend plus difficile. Il faut alors transformer le citrate de magnésium en un autre citrate, lequel, décomposé par l'acide sulfurique, fournit un résidu insoluble et de l'acide citrique libre. Si l'on emploie pour cet objet du chlorure de calcium, ou, comme R. Wagner le propose, du chlorure de baryum, on obtient à côté du sel de calcium ou de baryum du chlorure de magnésium, combinaison dont on ne peut guère tirer parti.

C'est pourquoi M. Schnitzer (5) recommande une méthode par l'emploi de laquelle on peut obtenir des produits secondaires utilisables. Il combine la préparation de l'acide citrique avec celle de l'acide acétique et du sulfate de magnésium. Quand on décompose le citrate de magnésium par l'acétate de calcium, il se précipite du citrate de calcium que l'on traite par la manière ordinaire. L'acétate de magnésium qui se produit alors, étant décomposé par l'acide sulfurique, sert à la préparation de l'acide acétique. Le résidu de la distillation de

---

(1) Scheele. *Opuscula*, t. II, p. 181.

(2) Schnitzer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXV, p. 42; *Deutsche Industrie Zeitung*, 1867, p. 457.

(3) Voyez Warrington. *Journal of the Chemical Society*, 1875, p. 937.

(4) Perret. *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 285.

(5) Schnitzer. *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 285.

l'acide acétique fournit par cristallisation du sulfate de magnésium pur. Ce sont évidemment les circonstances locales qui indiquent si ce procédé peut être employé avec avantage.

Parmi les autres fruits, les groseilles ont été quelquefois employées pour la préparation de l'acide citrique. On les écrase et on soumet le jus à la fermentation ; on distille l'alcool, on ajoute de la craie au résidu pour précipiter le citrate de calcium que l'on élabore comme dans les méthodes précédentes. 100 livres de groseilles fournissent, outre l'alcool, à peu près une livre d'acide citrique. M. Græger (1) conseille de préparer l'acide citrique avec les airelles rouges, qui contiennent 1.25 ou 1.30 pour 100 d'acide citrique (ainsi que 0.25 ou 0.33 pour 100 d'acide malique). Le sucre qui se trouve dans ces fruits fournirait de l'alcool ou du vinaigre.

L'acide citrique qui se trouve dans le commerce est fréquemment falsifié; la fraude la plus ordinaire consiste à y introduire de l'acide tartrique. On peut découvrir cette falsification en dissolvant les cristaux dans une petite quantité d'eau, et en ajoutant uue solution de potasse, pour produire un précipité de tartrate acide de potassium. MM. Chapman et Smith (2) recommandent le procédé suivant par lequel ils séparent l'acide citrique et l'acide tartrique, ou découvrent le second en présence du premier. Si l'on ajoute un citrate à une solution fortement alcaline de permanganate de potassium, et si l'on chauffe à l'ébullition, la liqueur verdit peu à peu, et elle conserve cette couleur quand on continue à chauffer. Si, au lieu de citrate, on emploie un tartrate, il se sépare immédiatement du bioxyde de manganèse. L'acide tartrique réduit facilement l'acide permanganique en solution alcaline ; l'acide nitrique ne le fait point. Selon M. Wimmel (3), ce procédé ne mérite pas une confiance absolue ; l'acide citrique réduit aussi l'acide manganique en solution alcaline, seulement la réaction est 100 fois plus faible que celle de l'acide tartrique. M. Blacher (4) recommande un procédé basé sur la difficile solubilité du tartrate de magnésium : on chauffe à l'ébullition 2 grammes des acides à essayer avec 1 gramme de carbonate de magnésium et 20 grammes d'eau. S'il se produit un dépôt, c'est qu'il y a beaucoup d'acide tartrique ; si la solution reste claire, on ajoute, après refroidissement, 60 grammes d'alcool à 90 degrés, et l'on agite. Ne se produit-il encore aucun trouble, c'est qu'il n'y a pas d'acide tartrique, car le tartrate de magnésium est insoluble dans la liqueur alcoolique.

La plus grande partie de l'acide citrique sert, dans la teinture sur coton, soit à rehausser les couleurs, soit comme mordant. Cet acide est employé aussi dans les préparations pharmaceutiques. Il doit à sa saveur agréable d'être introduit dans les limonades et d'être admis dans certaines compositions culinaires.

Les plus rapides progrès que la chimie des dérivés du benzol ait jamais faits, c'est principalement au cours des dix dernières années écoulées qu'elle les a accomplis ; et pendant qu'elle prenait ce superbe développement, des branches d'industrie toutes nouvelles apparaissaient dans le domaine des acides aromatiques. Nous n'oublierons pas l'acide benzoïque ; mais nous signalerons particulièrement le remarquable épanouissement des industries de l'acide salicylique et de l'acide phtalique, toutes jeunes, mais déjà très-florissantes.

ACIDE BENZOÏQUE. — APPENDICE. — ACIDE NAPHTALIQUE.

L'acide formique est l'acide monobasique le plus simple du groupe des combinaisons organiques que l'on a l'habitude de désigner sous le nom de *corps gras* ou *stéatiques ;* de même l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ est le membre le plus simple des combinaisons aromatiques. L'acide benzoïque est l'acide formique phénylé ou le produit de substitution monocarboxylique du benzol : $C^6H^5.COOH$.

---

(1) Græger. *N. Jahrb. f. Pharm.*, 1873, t. XXXIX, p. 193.
(2) Chapman et Smith. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 158.
(3) Wimmel. *Zeitschrift anal. Chem.*, t. VII, p. 264.
(4) Blacher. *Journ. pharm. d'Anvers*, t. XXIII, p. 443.

Cette simplicité de structure explique la fréquence de la formation de l'acide benzoïque et la variété des procédés par lesquels on peut le produire artificiellement. Il se trouve à l'état naturel dans nombre de végétaux. C'est même le premier acide qui ait été préparé directement à l'état pur à l'aide de matières végétales. Certainement Blaize de Tigenère, chauffant du benjoin en 1608, a sublimé de l'acide benzoïque. Cet acide, accompagné souvent d'acide cinnamique et de baumes aromatiques, se rencontre particulièrement dans le benjoin, et en moindre quantité dans les fruits, les écorces et les graines des membres de beaucoup de familles végétales.

Pour l'usage médical, l'acide benzoïque doit être préparé par sublimation du benjoin. Des traces d'une huile volatile, douée d'une forte odeur qui rappelle celle de la vanille, s'y observent alors. La présence de cette matière paraît être très-importante au point de vue thérapeutique. Le benjoin est une résine qui découle de l'écorce du *styran benjoïn dryand*, origine de Siam et des îles de la Sonde. Cette résine, selon son aspect extérieur, reçoit dans le commerce le nom de *benjoin en larmes, en pains* et *amygdaloïde.*

Nous possédons un travail récent et très-développé, dû à M. J. Lœwe (1) sur la présence de l'acide benzoïque dans le benjoin et la préparation de cet acide. M. Löwe suppose que l'acide benzoïque se trouve tout formé dans le benjoin, et qu'il s'y rencontre à l'état libre. Cette supposition est erronée : une grande partie de l'acide ne se produit qu'au moment où l'on fond la résine ; en même temps il se forme de l'eau. L'acide benzoïque n'est pas un produit d'oxydation, car en chauffant de la résine de benjoin à l'air et dans une atmosphère exempte d'oxygène, M. Löwe a toujours obtenu les mêmes quantités d'acide, environ 14 ou 15 pour 100. Traiter le benjoin par une lessive alcoolique de soude, ou dissoudre cette résine dans l'alcool, précipiter par l'eau et faire cristalliser la solution aqueuse chaude, toutes ces opérations ne fournissent qu'une certaine quantité de l'acide. Le maximum se produit à une température de 65 degrés environ.

Quand on se propose de préparer l'acide par sublimation, on se sert du simple appareil de papier que M. Mohr a indiqué autrefois comme le plus pratique. Toutes les autres enveloppes de carton ou même les boîtes en bois sont loin d'être aussi propres à la récolte du sublimé. En effet, lorsqu'on fond le benjoin, il se forme constamment de l'eau ; or, toutes les enveloppes solides présentent l'inconvénient d'absorber cette eau ; l'acide qui se dépose se liquéfie, et, quand on évapore, il reste en croûtes au lieu d'être cristallisé en aiguilles. Un cornet de papier à filtre, tel que Mohr l'a indiqué offre, au contraire, à la vapeur d'eau un passage facile à travers ses pores, tandis que l'acide benzoïque ne peut franchir les parois de papier. La vapeur d'eau facilite la sublimation de l'acide. M. Löwe recommande de se servir, pour maintenir une température déterminée, d'un appareil qui consiste en un vase plat, cylindrique, de tôle de fer ou de cuivre ; sur le côté de ce vase est adaptée une tubulure oblique ; celle-ci reçoit un large tube de verre dans lequel on introduit un bouchon traversé par un thermomètre : ce dernier pénètre jusqu'au milieu du vase qui sert de bain d'air. Ce récipient se réunit au moyen d'une fermeture à douille avec un second vase qui reçoit le benjoin. Quand la résine a été purifiée par une série d'opérations qui consistent à la dissoudre dans l'alcool et à précipiter par l'eau, on peut chauffer alors le benjoin même à des températures supérieures au point de fusion de l'acide benzoïque. Le sublimé est incolore et exempt des produits empyreumatiques qui se forment quand on fait usage de la résine brute. L'acide benzoïque le plus pur et le plus beau se prépare en une seule sublimation, et exige l'emploi de l'acide sulfurique concentré. On dissout à la température ordinaire dans une partie en poids d'acide sulfurique concentré une partie de résine de benjoin brute ; on introduit le vase de plomb contenant la dissolution dans le vase à sublimation de cuivre ou de fer, on munit l'appareil de son couvercle, et l'on chauffe d'abord doucement afin de dessécher la masse, puis on élève la température. De l'acide sulfurique se dégage ; il se forme des aiguilles d'acide benzoïque parfaitement blanches, brillantes, douées d'une odeur aromatique. M. Löwe a récolté pour 15 grammes de résine brute de 2gr.2 à 2gr.5 d'acide benzoïque. Le benjoin

(1) Lœwe. *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 257 ; *Chemisches Centralblatt*, 1870, p. 211 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 259.

ordinaire est celui qui fournit en général le plus d'acide; la variété amygdaloïde ne donne que le tiers de ce que donne le premier. Le benjoin fin (benjoin en grains) ne fournit que très-peu d'acide.

Pour préparer l'acide benzoïque par la voie humide, on se sert du procédé dont Scheele (1) avait indiqué le principe : on mélange intimement parties égales de benjoin pulvérisé et d'hydrate de calcium, on fait bouillir pendant quelques heures avec 40 parties en poids d'eau, on filtre, on lave le résidu à l'eau bouillante, on évapore le liquide jusqu'au tiers du volume primitif, et l'on précipite l'acide benzoïque par l'acide chlorhydrique. Buchholz (2) recommande d'employer, en guise d'hydrate de calcium, $^1/_4$ en poids de carbonate de sodium cristallisé; mais, par ce procédé, on entraîne aussi de la résine dans la solution, car la combinaison formée par la résine avec la soude n'est pas insoluble dans l'eau comme la combinaison de la résine avec la chaux, et la première ne peut être séparée de l'acide benzoïque que par une précipitation fractionnée opérée avec soin.

Les modes de préparation industrielle de l'acide benzoïque sont nombreux : celui qui tient le premier rang consiste à employer l'acide hippurique que l'on trouve en grande quantité dans l'urine de tous les herbivores. Quand on fait bouillir l'acide hippurique avec des alcalis ou des acides en solution aqueuse, il absorbe de l'eau et se dédouble, comme Dessaignes (3) l'a le premier fait observer, en glycocolle et en acide benzoïque. Il en est de même quand on l'abandonne à la putréfaction des corps azotés. On fait bouillir pendant longtemps l'urine de cheval ou de vache avec de l'acide chlorhydrique concentré ; on la laisse se putréfier, on précipite par un lait de chaux, on filtre, on concentre par évaporation la liqueur filtrée et on précipite l'acide hippurique par l'acide chlorhydrique. Pour le purifier, on le redissout, en ajoutant un peu de chlorure de chaux en solution dans du lait de chaux étendu; on le précipite par l'acide chlorhydrique, et on le fait cristalliser dans l'eau.

L'acide ainsi préparé (*acidum benzoïcum ex urinâ*) sent toujours un peu l'urine et ne doit pas être employé pour les usages médicaux.

D'après les communications de M. C.-J. Kaufmann (4), on prépare annuellement dans la fabrique de Kœnigsberg (Prusse orientale, contrée où l'alimentation ordinaire des chevaux et du bétail est particulièrement favorable à la préparation de l'acide benzoïque) 3500 kilogrammes d'acide pur. Pour obtenir cette quantité, il ne faut pas moins de 1,750,000 kilogrammes d'urine de chevaux et de veaux. L'évaporation de cette masse exige, comme combustible plusieurs chargements de navires, et la précipitation demande environ 50,000 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré.

La naphtaline sert, elle aussi, à préparer l'acide benzoïque en grand. Cet hydrocarbure, que l'on peut se procurer à bon marché, fournit par l'oxydation de l'acide phtalique dont le sel de calcium, chauffé avec de l'hydrate du même métal entre 330 et 350 degrés, à l'abri de l'air autant que possible, se décompose en carbonate et en benzoate :

$$2C^8H^4O^4Ca + Ca(OH)^2 = (C^7H^5O^2)Ca + 2CO^2Ca$$

Quand on a fait réagir le chlore sur la naphtaline, il se forme un produit d'addition chloré qui est plus facilement transformable, par oxydation, en acide phtalique, que la naphtaline elle-même; en même temps prend naissance un corps dont on peut se servir pour fabriquer une matière colorante rouge. C'est pourquoi MM. P. et E. Depouilly (5) qui les premiers ont proposé ce mode de préparation de l'acide benzoïque au moyen de la naphtaline, traitent d'abord cet hydrocarbure par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique à froid. Il se produit alors un mélange de tétrachlorure de naphtaline $C^{10}H^8Cl^4$, de tétrachlorure de chloro-naphtaline $C^{10}H^7ClCl^4$, et d'un peu de bichlorure de naphtaline liquide $C^{10}H^8Cl^2$. On se débarrasse de ce dernier par pression et on chauffe le résidu au bain-marie avec de

(1) Scheele. *Opuscul.*, t. II, p. 23.
(2) Buchholz. *Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys.*, t. IX, p. 340.
(3) Dessaignes. *Ann. chim. phys.* [3], t. XVII, p. 50.
(4) Kaufmann. *Dingler's Polytecanisches Journal*, t. CC, p. 244; *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 378.
(5) P. et E. Depouilly. *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 163 et 469; *Jahresber. d. Chem.*, 1865, p. 328.

l'acide nitrique ; le tétachlorure de naphtaline se transforme alors en acide naphtalique et en acide oxalique :

$$C^{10}H^8Cl^4 + 2H^2O + O^6 = C^2H^2O^4 + C^8H^6O^4 + 4HCl$$

Quant au tétrachlorure de chloro-naphtaline, il se convertit en dichloronaphtoquinone $C^{10}H^4Cl^2O^2$. Le mélange des deux corps se dépose ; on en extrait l'acide phtalique par l'eau bouillante, on le purifie par cristallisation ; on traite la dichloronaphtoquinone par l'alcool et par la lessive de potasse ; on précipite la solution par l'acide chlorhydrique ; la dichloronaphtoquinone se transforme en chloroxynaphtoquinone rouge (acide chloroxynaphtalique) $C^{10}H^4Cl(OH)O^2$; cette combinaison est utilisée comme matière colorante. Au moyen de l'acide phtalique, on produit de l'acide benzoïque, conformément à la réaction indiquée plus haut.

En partant également de la naphtaline, on a préparé autrement l'acide benzoïque, d'après un procédé dû à M. Laurent, dans la fabrique de MM. Laurent et John Casthelaz à Paris (1). Là aussi on transforme d'abord la naphtaline en tétrachlorure de naphtaline, et ce dernier en acide phtalique. On prépare ensuite le sel d'ammonium de cet acide, et on le convertit par distillation sèche en phtalimide $C^6H^4 < {CO \atop CO} > NH$. La phtalimide distillée avec de la chaux éteinte en poudre fournit du benzonitrile :

$$C^8H^5O^2N + Ca(OH)^2 = C^7H^5N + CaCO^3 + H^2O$$

On transporme le benzonitrile en benzoate de sodium en le faisant bouillir avec une lessive de soude caustique ; il se dégage de l'ammoniaque ; de la solution de benzoate de sodium on précipite l'acide benzoïque par l'acide chlorhydrique :

$$C^7H^5N + NaHO + H^2O = C^7H^5NaO^2 + NH^3$$

On voit que ce procédé exige un grand nombre d'opérations. Son emploi dans la pratique a rencontré, sans doute, des difficultés financières aussi longtemps que l'acide chloroxynaphtalique n'eut pas acquis de grande importance industrielle comme matière colorante. La cause pour laquelle le procédé, plus simple en apparence, qui consisterait à traiter le phtalate de calcium, n'a pas été suivi dans la fabrique de ces messieurs, se trouve, sans doute, dans les difficultés considérables que l'on a dû rencontrer dans l'application en grand lorsqu'il s'est agi de maintenir exactement la température nécessaire pour la transformation du phtalate de calcium en benzoate.

M. Vohl (2) fait observer que cette méthode se heurte à beaucoup d'obstacles quand il s'agit de produire de grandes quantités d'acide phtalique. La préparation de la chloronaphtaline est très-pénible et très-dangereuse pour la santé des ouvriers, parce qu'elle est accompagnée d'un dégagement considérable de chlore, d'acide chlorhydrique et de chlorure ; l'emploi du chlorate de potassium la rend beaucoup plus chère. Vohl recommande donc d'oxyder directement la naphtaline. En même temps que lui, M. Lossen (3) a institué des essais d'oxydation dont les résultats concordent avec ceux de Vohl. On peut oxyder avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique aussi bien qu'avec le bichromate de potassium et le même acide. Le bichromate serait, paraît-il, plus avantageux. Quand on en fait usage, il se forme comme produit auxiliaire une matière colorante, le naphtyl-carmin ; d'autre part, le sesquioxyde de chrôme peut régénérer le bichromate de potassium. On dissout 12 parties en poids de naphtaline dans 109 parties d'acide sulfurique concentré ; on ajoute par petites portions 89 parties de bichromate de potassium finement pulvérisé, et l'on fait bouillir avec de l'eau jusqu'à ce que l'acide carbonique cesse de se dégager. On sature par la soude, on filtre pour séparer le sesquioxyde de chrôme précipité, on sépare la matière colorante au moyen de l'acide chlorhydrique, et l'on évapore. Il se sépare du sulfate de sodium, puis du chlorure de sodium. L'eau-mère, soumise à l'évaporation, fournit l'acide phtalique.

---

(1) Laurent et Casthelaz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXV, p. 480 ; *Deutsche Industrie Zeitung*, 1867, p. 336 ; *Moniteur scientifique*, 1867, p. 346 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 311.

(2) Vohl. *Dingler's Polytecknisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 338.

(3) Lossen. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLIV, p. 71.

La phtalimide n'est pas la seule source de benzonitrile que l'on connaisse : un procédé qui pourrait servir à le préparer consiste à distiller, comme M. Merz (1) l'a fait le premier, avec le cyanure de potassium le benzosulfoate de même métal, sel dont il est facile de préparer l'acide au moyen du benzol et de l'acide sulfurique fumant. Il se forme du benzonitrile, conformément à l'équation suivante :

$$C^6H^5.SO^3K + KCN = C^6H^5CN + K^2SO^3$$

Le benzonitrile peut se transformer facilement en acide benzoïque, par ébullition avec les alcalis. M. Merz a obtenu environ $^1/_3$ de la quantité théorique comme rendement.

Nous ne ferons que mentionner brièvement quelques-uns des autres modes de formation de l'acide benzoïque. Cet acide se produit, comme M. V. Meyer (2) l'a montré, quand on maintient en fusion pendant quelques minutes un mélange intime de formiate de sodium et de benzol-sulfoate de potassium à nombre égal de molécules. La réaction s'opère comme suit :

$$C^6H^5,SO^3K + HCOONa = HKSO^3 + C^6H^5.COONa$$

L'essence d'amandes amères, C^7H^6O, se transforme en acide benzoïque par simple exposition à l'air; la transformation est plus rapide quand on traite l'essence par les agents oxydants ; elle est accompagnée de dégagement d'hydrogène quand on la chauffe avec de l'hydrate de potassium (Liebig et Wöhler), de production d'alcool benzylique quand on la fait bouillir avec la lessive alcoolique de potasse (Cannizzaro). Elle est, en outre, un produit d'oxydation de tous les dérivés du benzol qui, comme le toluol, le chlorobenzyle, etc., ne contiennent qu'une chaîne latérale; elle est aussi un produit de dédoublement de beaucoup d'autres corps.

On s'est efforcé de préparer l'essence d'amandes amères en grand pour la transformer en acide benzoïque. C'est ce que l'on fait, d'après les notices de M. Alfraise (3), dans la fabrique de M. Dalsace, à Saint-Denis. Le procédé que l'on suit là repose sur les travaux de M. Canizzano relatifs à l'alcool benzylique. En faisant réagir le chlore sur le toluol à chaud, on prépare du chlorobenzyle $C^6H^5.CH^2Cl$; en traitant ce dernier par l'acétate de potassium, on donne naissance à l'éther acéto-benzylique $C^6H^5.CH^2O.C^2H^3O$, lequel, soumis à l'action de l'hydrate de calcium, fournit de l'alcool benzylique $C^6H^5.CH^2OH$. En oxydant ce corps avec précaution par l'acide nitrique, on le transforme en essence d'amandes amères $C^6H^5.CHO$. Portée à l'ébullition avec de la lessive de potasse concentrée, celle-ci se dédouble en benzoate de potassium et en alcool benzylique que l'on oxyde :

$$2C^6H^5.CHO + KHO = C^6H^5.COOK + C^6H^5.CH^2.OH$$

L'oydation directe du toluol ou du chlorure de benzyle est plus simple.

Les propriétés connues, caractéristiques, de l'acide benzoïque en rendent la falsification difficile; cependant on a rencontré dans l'acide benzoïque de l'asbeste, de la craie, du gypse et du sucre. Les trois premiers corps, chauffés sur la lame de platine, ne changent pas de couleur; le sucre laisse un résidu de charbon.

L'emploi médical de l'acide benzoïque est restreint; cependant on en a, à plusieurs reprises, récemment proposé l'usage (4). Chez l'homme il ne produit d'action toxique que quand il est absorbé à grande dose. Dans l'organisme animal il se transforme en acide hyppurique, et partiellement, par oxydation, en acide succinique, fait signalé par Wöhler, par Meissner et par d'autres.

L'acide benzoïque est un excellent agent de désinfection et de conservation, car il coagule les matières albuminoïdes; il est inodore et insipide, et n'est pas vénéneux (5).

On l'emploie, depuis ces dernières années, en quantités considérables dans l'industrie des

(1) Merz. *Zeitschr. f. Chem.*, 1868, p. 33.
(2) Meyer. *Ber. chem. Ges.*, t. 1870, p. 112.
(3) Alfraise. *Moniteur scientifique*, 1868, p. 411.
(4) Voyez A. et T. Husemann. *Die Pflanzenstoffe*. Berlin, 1871, p. 658.
(5) Voir plus loin à l'*Acide salicylique*.

couleurs dérivées de la houille, où il sert surtout à transformer la rosaniline en bleu, par un procédé que M. Wanklyn a fait breveter.

APPENDICE. — ACIDE NAPHTALIQUE.

L'acide benzoïque, dans l'application qu'en a faite l'industrie des couleurs d'aniline et dont nous venons de parler en dernier lieu, peut être avantageusement remplacé par l'acide naphtalique. Ce dernier est à la naphtaline ce que l'acide benzoïque est au benzol; c'est le produit de substitution monocarboxylé de la naphtaline, soit $C^{10}H^7,COOH$. M. A. W. Hoffman (1) est le premier qui ait obtenu un acide de cette composition; il l'a produit en distillant l'oxalate de naphtylamine. Le liquide qui passe à la distillation contient beaucoup de naphtylformamide; celle-ci, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, perd de l'eau, et le nitrile qui en résulte $C^{10}H^7CN$, peut être transformé par ébullition avec les alcalis en acide naphtalique.

Par un autre procédé, qui est pratique industriellement, MM. Mertz et Mühlhæusser (2) ont préparé les deux modifications de la cyano-naphtaline et, au moyen de ces dernières, les deux acides naphtalique (α-naphtalique et β-naphtalique). Si l'on mélange intimement deux parties en poids de naphtaline-sulfoate de potassium ou de sodium avec une partie de cyanure de potassium, et qu'on soumette le mélange à la distillation sèche, on trouve dans le liquide distillé de la cyanonaphtaline brute; le résidu est du sulfite de potassium :

$$C^{10}H^7.SO^3K + KCN = C^{10}H^7.CN + K^2SO^3$$

La préparation de l'acide naphtaline-sulfoïque pratiquée, déjà depuis longtemps pour un autre but dans la fabrique de Kuhnheim et Comp., à Berlin, ne présente aucune difficulté. On chauffe la naphtaline avec son poids d'acide sulfurique concentré au bain de vapeur à 100 degrés en agitant fréquemment; au bout de quelques heures, on sépare au moyen de l'eau la naphtaline encore intacte, on élimine de la solution l'acide sulfurique libre, en y versant un lait de chaux, et l'on prépare au moyen du carbonate de sodium le sel de sodium de l'acide.

MM. Mertz et Mühlhæuser conseillent de ne pas distiller à la fois de trop grandes quantités du mélange salin, ou bien de disposer à l'interieur des appareils à distillation des agitateurs qui permettent de répandre immédiatement la chaleur.

La cyano-naphtaline brute est soumise à une nouvelle distillation. La majeure partie bout à 300 degrés. Les premières fractions, qui contiennent beaucoup de naphtaline, se solidifient rapidement, le produit principal passe ensuite; c'est un cyanure qui reste liquide; il est d'une couleur jaune paille et présente une vive fluorescence verte. Le résidu contient des masses noires bouillant à une très-haute température et ne renfermant pas de composés du cyanogène.

Les deux acides naphtaliques qui prennent naissance forment, quand on fait bouillir avec les alcalis ou avec l'acide chlorhydrique, le mélange ainsi obtenu de α-cyanonaphtaline et de β-cyanonaphtaline.

Le plus commode est d'employer des solutions alcalines et d'opérer en vase clos. On chauffe pendant cinq ou six heures dans un digesteur, une partie en poids de cyano-naphtaline et une partie de soude caustique avec 4 ou 5 parties d'alcool. Quand on opère la décomposition en vase clos, il ne se forme pas ou presque pas de ces produits secondaires bruns qui souillent ordinairement la naphtaline.

Lorsque tout le cyanure est décomposé, on chasse l'alcool, on dissout le résidu dans l'eau et, s'il reste quelque chose d'insoluble (naphtaline), on filtre. Si l'on a opéré avec de la cyano-naphtaline pure, on précipite immédiatement par l'acide chlorhydrique. L'acide naphtalique précipité forme une belle masse blanche qui est lavée et desséchée.

L'acide provenant de la cyano-naphtaline brute a une couleur grise. Quand on en fait usage, il ne faut pas précipiter immédiatement la solution alcaline, mais on doit d'abord neutraliser

(1) Hofmann. *Berl. Akad. Ber.*, 1866, p. 684; *Liebig's Ann. d. Chem.*, t. CXLIII, p. 127.

(2) Merz et Mühlhaüser. *Ber. chem. Ges.*, 1870, p. 709; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVIII, p. 239; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 256.

exactement, faire bouillir avec du charbon animal, filtrer et mélanger à froid avec une solution de permanganate de potassium. Ce sel réagit lentement à froid, un peu plus rapidement à chaud, et brûle les matières colorantes. Si maintenant on sature par l'acide chlorhydrique le liquide séparé du précipité de manganèse par filtration, on obtient un acide d'un beau blanc.

Pour faire cristalliser l'acide naphtalique, le mieux est de se servir d'alcool étendu ou de benzol; l'eau en dissout une trop petite quantité. L'acide α-naphtalique fond à 160 degrés, l'acide β-naphtalique à 184 degrés. L'un et l'autre distillent au delà de 300 degrés.

M. Girard et M. Mylius de Bâle ont fait des essais en vue de remplacer l'acide benzoïque par l'acide naphtalique, qui est moins cher, dans les opérations par lesquelles on transforme la fuchsine en bleu; ils ont montré que l'acide naphtalique donne un bleu au moins aussi beau et doué d'autant de feu.

Il faut observer encore que O. Witt (1), dans la méthode de préparation de l'acide naphtalique qui vient d'être décrite, a, sur la proposition de M. le professeur E. Kopp, remplacé avec avantage le cyanure de potassium par le ferrocyanure. Indépendamment de ce que le rendement est plus considérable et que l'acide naphtalique est plus pur, le grand bon marché du ferrocyanure et les moindres dangers qu'il présente lui assurent de nouveaux avantages sur la cyanure dont la teneur fréquente en cyanate est également nuisible.

ACIDE SALICYLIQUE (2)

Lorsque dans le groupe phényle de l'acide benzoïque on remplace un atome d'hydrogène par le groupe hydroxyle (OH), il se produit de l'acide oxybenzoïque $C^6H^4(OH).CO,OH$. Conformément aux idées actuelles sur la constitution des corps aromatiques, trois modifications isomères de cette combinaison sont possibles, car elle représente un benzol de double substitution. Ces modifications sont toutes trois connues. L'une d'elles, l'acide orthooxybenzoïque, c'est-à-dire un oxyde benzoïque dans lequel le groupe hydroxyle et le groupe carboxyle occupent dans la molécule de benzol la place de 2 atomes d'hydrogène voisins, est l'acide salicylique.

Les relations étroites que cet acide présente d'une part avec l'indigo, d'autre part avec le phénol, ont déterminé beaucoup de chimistes à faire une étude approfondie de ce corps. Ses rapports avec le phénol lui ont acquis tout récemment, grâce aux précieuses recherches de M. H. Kolbe, une importance considérable dans l'industrie.

L'acide salicylique a été découvert en 1838 par Piria (3) et par Ettling (4). Ces chimistes l'ont obtenu en oxydant l'aldéhyde salicylique, connue sous le nom de *acide salicyleux*. Cet aldéhyde se rencontre dans les *spirea*, et on peut le retirer de quelques *glucosides*. MM. Lœwig et Weidmann (5) ont, en 1840, montré que l'acide salicylique, lui aussi, se trouve même dans la *spirea ulmaria* et même dans les fleurs. M. Cahours (6) a fait connaître, en 1844, que l'huile essentielle de *gaultheria procumbens* est formée en grande partie par l'éther méthylique de l'acide salicylique. Plus tard, en 1852, M. Gerland (7) a préparé l'acide salicylique en introduisant de l'acide nitreux dans une solution aqueuse d'acide anthranilique :

$$2\,C^7H^5(NH^2)O^2 + Na^2O^3 = 2\,C^7H^2(OH)O^2 + N^4 + H^2O$$

Cette réaction rattache l'acide salicylique à l'indigo, car l'acide anthranilique est un produit d'oxydation de ce dernier :

$$C^8H^5NO + 2O + H^2O = C^7H^7NO^2 + CO^2$$

(1) Witt. *Ber. Chem. Ges.*, 1873, p. 448.

(2) On peut se procurer de l'acide salicylique très-pur pour l'usage médical et l'économie domestique chez le docteur Quesneville, 12, rue de Buci, à Paris.

(3) Piria. *Ann. chim. phys.*, t. LXIX, p. 298; *Liebig's Ann. Chem.*, t. XXX, p. 165, et t. XCIII, p. 262.

(4) Ettling. *Ann. Chem. Pharm.*, t. LIII, p. 77.

(5) Lœwig et Weidmann. *Journal für praktische Chemie*, t. XIX, p. 236.

(6) Cahours. *Ann. chim. phys.* [3], t. X, p. 327; t. XIII, p. 90 et 113; t. XXVII, p. 5; *Ann. Chem. Pharm.*, t. XLVIII, p. 61.

(7) Gerland. *Chem. Soc. Quart. Journ.*, t. V, p. 133; *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXXVI, p. 143.

elle est intéressante à un autre point de vue, car elle a conduit M. Kolbe, frappé de la facilité avec laquelle l'acide salicylique se décompose en phénol et en acide carbonique, à émettre l'opinion que l'acide salicylique pouvait avoir avec le phénol les mêmes rapports que l'acide éthylcarbonique avec l'alcool éthylique (1).

En 1860, MM. Kolbe et Lautemann (2) ont, en effet, préparé synthétiquement l'acide salicylique en faisant passer un courant d'acide carbonique dans le phénol et en y dissolvant en même temps du sodium.

En 1874, M. Kolbe (3) a repris ce procédé, et il est arrivé à ce résultat important : on peut également préparer l'acide salicylique en faisant réagir l'acide carbonique sur le sodium-phénol, facile à préparer par la saturation du phénol, au moyen de la soude caustique. Le prix modéré de la soude caustique, relativement à celui du sodium, rendit immédiatement possible la préparation de l'acide.

Ce procédé, que M. Kolbe a fait breveter dans la plupart des pays, consiste dans les opérations suivantes, dont voici la description d'après l'auteur :

« Dans la lessive brute de carbonate de soude commerciale et concentrée, dont la teneur en soude a été déterminée, on dissout du phénol cristallisé, préalablement fondu, en quantité telle que le carbonate de soude et le phénol se saturent complétement; on évapore la solution dans un récipient de fer, de forme plate, et l'on chauffe à un feu modéré la masse qui en résulte, et qui forme d'abord une pâte consistante, en l'agitant constamment avec un ringard, enfin en la triturant à l'aide d'un pilon jusqu'à ce qu'elle prenne la consistance d'une poudre sèche. Le produit ainsi préparé est le sodium-phénol ; il a toujours une couleur jaune rosé, provenant sans doute d'une décomposition partielle produite pendant l'évaporation par l'oxygène de l'air; il est très-hygroscopique ; il faut l'introduire tout chaud en vases clos et l'y conserver à l'abri de l'air humide jusqu'au moment où l'on doit s'en servir, parce que le sodium-phénol humide ne donne que très-peu d'acide salicylique. Si l'on mélange le phénol et la lessive de carbonate de soude en proportions telles qu'il y ait plus d'une molécule de l'un pour une molécule de l'autre, non-seulement le sodium-phénol présente un aspect différent (il devient d'un brun sombre quand le phénol est en excès), mais aussi il fournit moins d'acide salicylique.

Quand on se propose de préparer sur une grande échelle l'acide salicylique, le mieux est de chauffer lentement au bain d'huile ou de métal, ou d'air, le sodium-phénol sec ainsi préparé; Lorsque la température a atteint dans l'intérieur de la cornue 100 degrés environ, alors seulement on commence à faire passer un faible courant d'acide carbonique sec. On continue à laisser la température monter lentement jusqu'à ce qu'elle soit parvenue, au bout de plusieurs heures, à 180 degrés environ. Il faut faire passer longtemps le courant d'acide carbonique avant que le phénol commence à distiller; le dégagement de vapeurs de phénol devient ensuite plus abondant. Enfin on chauffe à 220 ou 250 degrés. L'opération est terminée quand, à cette température, le courant d'acide carbonique continuant à traverser la masse, il ne passe plus de phénol. »

On peut (d'après le brevet français) abréger un peu l'opération, en chauffant le phénol et l'hydrate alcalin dans une cornue de fer et en maintenant la température pendant quelque temps à 180 degrés, de manière à chasser toute l'eau et l'excès de phénol que l'on reçoit dans des vases appropriés ; enfin on fait passer de l'acide carbonique dans la cornue.

Quand l'opération a été bien conduite, c'est-à-dire quand, en continuant à introduire de l'acide carbonique dans la cornue chauffée à 250 degrés, on ne voit plus de phénol passer à la distillation, le résidu est d'un blanc grisâtre; il se compose de sodium-salicylate de sodium.

Ce sel est très-soluble dans l'eau qu'il colore en brun sombre. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette dissolution, il se forme, dans la totalité de la liqueur, une bouillie épaisse d'acide salicylique; cet épais magma est introduit dans des filtres de lin et complétement

---

(1) Kolbe. *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXXVI, p. 148.

(2) Kolbe et Lautemann. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXIII, p. 125 ; t. CXV, p. 201.

(3) Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 89 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIII, p. 165.

débarrassé de la liqueur-mère par pression. On le fait cristalliser, on le sublime ou on a recours à toute autre méthode de purification, et on obtient ainsi l'acide salicylique presque pur avec une nuance très-légèrement jaunâtre. M. Rautert (1) nous apprend que l'on peut facilement décolorer l'acide en le chauffant dans une cornue à 70 degrés et en injectant dans cette cornue un filet d'eau surchauffée (170 degrés). L'acide salicylique distille immédiatement; il est tout à fait incolore; au bout de quelque temps, il ne reste dans la cornue que des traces d'une masse résineuse noire. L'appareil doit être disposé de telle sorte que l'on puisse, au moyen d'un fil métallique mobile, empêcher les cristaux de se déposer sur les parois du col de la cornue. M. Eudemann (2) recommande la précipitation fractionnée de l'acide. Quand au début on ne précipite que $^1/_{20}$ d'acide salicylique, on obtient un précipité presque noir contenant presque toutes les matières colorantes. Le précipité ultérieur est blanc. On ne peut éviter, dans ces opérations, une perte d'acide salicylique.

Voici comment M. Kolbe explique les phénomènes chimiques qui se passent dans ce mode de préparation de l'acide salicylique :

Sous l'influence de l'acide carbonique, 2 molécules de sodinm-phénol échangent de l'hydrogène et du sodium; il se produit d'une part du phénol, d'autre part du bisodium-phénol; ce dernier se combine directement avec l'acide carbonique pour former du sodium-salicylate de sodium.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5.ONa \\ C^6H^3\ \ ONa \end{matrix}\right\}}_{\text{2 molécules de sodium-phénol.}} = \underbrace{C^6H^5.OH}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^6H^4Na.ONa}_{\text{Bisodium-phénol.}}$$

$$\underbrace{C^6H^4Na.ONa}_{\text{Bisodium-phénol.}} + COO = \underbrace{H^6C^4\left\{\begin{matrix} ONa \\ CO.ONa \end{matrix}\right.}_{\text{Sodium salicylate de sodium.}}$$

Faits très-remarquables : à la température à laquelle le sodium-phénol, traité par l'acide carbonique, fournit de l'acide salicylique, le potassium-phénol produit l'acide para-oxybenzoïque isomère (3), tandis que, à une température inférieure, le potassium-phénol donne aussi de l'acide salicylique. M. Ost (4) a même observé, dans le laboratoire de M. Kolbe, que le salicylate de sodium, chauffé à 220 degrés, se décompose en sodium-salicylate de sodium, en phénol et en acide carbonique; le salicylate de potassium, au contraire, à la même température, se décompose en potassium-para-oxybenzoate de potassium, en phénol et en acide carbonique. Ces réactions se passent comme l'indique l'équation suivante :

$$2\,C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ CO.ONa \end{matrix}\right\} = C^6H^4\left\{\begin{matrix} ONa \\ CO.ONa \end{matrix}\right\} + C^6H^5.OH + CO^2.$$

Selon M. Ost, les salicylates de baryte, de strontiane, de chaux et de magnésie donnent, à 120 degrés, de l'acide salicylique; ils se comportent par conséquent comme le salicylate de soude.

Le brevet de M. Kolbe ne concerne pas seulement le phénol; il s'applique aussi au crésol et aux corps homologues qui fournissent de l'acide crésotinique et ses homologues.

Ce mode de production de l'acide salicylique, au moyen de l'acide carbonique et du phénol (acide phénique ou carbolique), ainsi que la propriété bien connue que possède l'acide salicylique de se décomposer à une haute température en phénol et en acide carbonique, ont conduit M. Kolbe à supposer que l'acide phénique, comme le phénol, produirait des effets antiseptiques. Des essais dans ce sens ont été institués par M. Kolbe, par d'autres chimistes et par des médecins. Ces essais, qui se poursuivent encore, ont déjà confirmé de tous points la supposition précédente. Aussi l'acide salicylique se trouve-t-il entre les mains du public, et

(1) Rautert. *Dingler's Polytechnisches Journal*, avril, 1875; *Ber. chem. Ges.*, 1875, p. 527.
(2) Eudemann. *Americ. Chem.*, t. VI, p. 47.
(3) Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 103.
(4) Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 24; Ost. *Id.*, t. XI, p. 385.

sous forme naturelle et sous forme de préparations diverses. La thérapeutique surtout a salué avec enthousiasme l'introduction de l'acide salicylique dans la pharmacopée. Dans la chirurgie, dans la gynécologie, dans les maladies produites par la décomposition du sang et dont la cause consiste dans le développement de microzoaires, maladies telles que la diphthérie, etc., ainsi que dans la pratique vétérinaire, l'acide salicylique a rendu de précieux services. Ses propriétés antizymotiques le rendent très-important pour l'économie de la cave pour la conservation du vin et de la bière, comme le montrent les essais de M. Neubauer (1) et d'autres chimistes. L'acide salicylique est également préconisé pour la conservation des aliments et surtout de la viande, des fruits et des légumes confits, car (M. Kolbe (2) l'a montré) il n'est pas nuisible à la santé. Seulement il faut considérer dans toutes ces applications qu'il n'y a que l'acide salicylique *libre* qui puisse produire des effets antiseptiques. Il est paralysé quand il se trouve en présence de substances à réactions alcalines et partout où il peut former des sels.

Il serait donc inutile, par exemple, de préparer du savon à l'acide salicylique; ce serait gaspiller l'acide inutilement; car, neutralisé par la réaction alcaline, l'acide serait complétement inactif.

Selon M. R. Wagner (3), l'acide salicylique peut servir, en dehors de la médecine, à la conservation des aliments; la célèbre artiste culinaire M[me] Henriette Davidis l'apprécie également, car elle recommande d'humecter la viande avec une solution d'acide salicylique dans du vinaigre.

A en croire M. R. Wagner, cet acide rendrait encore d'autres services dans les arts qui dépendent de la fermentation, ainsi que, dans maints autres usages techniques et d'économie domestique. C'est ainsi qu'une faible addition d'acide salicylique ralentit la formation du vinaigre, ce qui peut ne pas être sans utilité, pendant la chaude saison.

Dans la préparation de la colle, une solution d'acide salicylique peut être employée avantageusement pendant la macération et l'ébullition des matières premières. La masse gélatineuse, mélangée d'acide salicylique, se dessèche plus facilement que sans cette addition. Une solution aqueuse de colle, à laquelle on a ajouté un peu d'acide salicylique, devient plus susceptible de conservation sans perdre de sa force agglutinative. Dans la fabrication des cordes de boyaux, du parchemin, des moules pour les repousseurs de métaux, l'introduction de l'acide salicylique rendrait d'importants services en empêchant la putréfaction.

La fabrication du cuir peut également retirer de grands avantages de l'emploi de l'acide salicylique; si le prix de ce produit subissait une diminution notable, on l'emploierait en solution pour remplacer le liquide dont on se sert aujourd'hui pour opérer le gonflement des peaux. Cette opération se fait d'une manière normale quand on ajoute de l'acide salicylique. Ces peaux, au bout de quelques jours, sont prêtes à recevoir les matières tannantes. Après un séjour de quatre semaines dans une solution de cet acide, saturée à $^1/_{20}$, quelques morceaux de peau de veau, de l'espèce la plus forte, n'ont offert à M. R. Wagner aucune trace d'une odeur trahissant la décomposition, tandis que des morceaux de la même peau, plongés dans de l'eau ordinaire, dégageaient déjà au bout de huit jours une odeur insupportable. L'acide salicylique peut, ce semble, renforcer jusqu'à un certain point les effets de tannage produits par l'écorce de chêne et par d'autres matières tannantes. Dans la fabrication du cuir pour gants, on recommande d'ajouter de l'acide salicylique à l'apprêt. Les matières tannantes se conservent ainsi plus facilement.

L'apprêt des tissus additionné d'acide salicylique se conserve également plus longtemps.

L'acide salicylique, ajouté à la colle de pâte, à l'albumine du sang et à l'albumine de l'œuf, produit le même effet; il empêche le développement si désagréable des moississures sur l'encre à écrire.

La coloration violette intense que l'acide salicylique communique aux sels de sesqui-

---

(1) Neubauer. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 1 et 354; *Dingler's Polytechnisches Journal* t. CCXV, p. 169.

(2) Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 9.

(3) Wagner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXVII, p. 136.

oxyde de fer le rendrait propre à la fabrication des couleurs violettes et de l'encre violette.

Pour la parfumerie, l'acide salicylique est, selon M. Wagner, une acquisition inappréciable. Indépendamment de l'huile essentielle de *gaultheria* (éther salicylique de méthyle), on emploie aussi, pour parfumer et pour aromatiser, les combinaisons correspondantes d'éthyle et d'amyle.

M. R. Wagner a observé que le salicylate de potassium se décomposait à la longue et jaunissait en répandant une odeur de rose intense et que, distillé avec de l'eau, il donnait un liquide possédant la même odeur, ce qui rendrait possible la fabrication artificielle de l'eau de rose au moyen de l'acide salicylique.

M. Weiske (1) propose d'employer l'acide salicylique pour le titrage de l'azote, opéré d'après la méthode de Will et Varrentrapp. Dans une solution d'acide salicylique on verse du perchlorure de fer de manière à déterminer une coloration violette, puis on y fait couler, goutte à goutte, jusqu'à neutralisation exacte, une lessive de soude étendue; la solution possède à ce moment une coloration jaune-rouge. On verse dans le liquide à titrer une petite quantité de cette solution. Au début, aucune décoloration ne se manifeste, mais plus dans le titrage on neutralise par la lessive de soude, plus la coloration violette est intense. Après neutralisation complète, le plus léger excès de lessive de soude fait disparaître la couleur.

La discussion sur la valeur de l'acide salicylique comme médicament est loin d'être terminée. On continue à faire de nombreux essais, dont les uns répondent aux grandes espérances que l'on avait fondées sur les propriétés antiputrides de ce corps, et dont les autres les amoindrissent et les détruisent. La bibliographie sur ce sujet est déjà exubérante (2). Bien qu'on ne puisse contester les propriétés éminemment antiseptiques de l'acide salicylique, on agite cependant encore la question de savoir si d'autres corps ne possèdent pas ces propriétés au même degré et ne méritent pas la préférence pour d'autres motifs. Tous les corps qui précipitent les matières albuminoïdes produisent des effets antiseptiques, pourvu qu'ils possèdent les propriétés physiques nécessaires. L'acide salicylique et les corps analogues ne précipitent pas toutes les espèces d'albumine. Ils produisent surtout des effets d'empoisonnement direct sur les organismes microscopiques.

L'acide benzoïque est celui qui peut le mieux soutenir la comparaison avec l'acide salicylique. M. E. Salkowsky (3) conclut d'essais qu'il a faits sur des matières albuminoïdes en décomposition putride, que l'acide benzoïque est un antiseptique bien plus énergique que l'acide salicylique. Ce dernier retarde bien la putréfaction, mais il ne l'empêche pas et ne la maîtrise pas aussi longtemps que l'acide benzoïque. Il ne possède pas de propriétés désinfectantes, car il ne détruit pas les matières odorantes volatiles, il ne les absorbe pas en les entraînant dans un précipité, et il ne masque pas l'odeur de la putréfaction par une odeur spéciale. Ni l'acide salicylique ni l'acide benzoïque ne sont propres à être administrés comme antiseptiques ou comme antizymotiques pour l'usage *interne*, car ces deux acides, introduits dans le sang, se transforment en sels de sodium.

MM. Feser et Friedberger (4) sont d'avis que l'acide salicylique, administré intérieurement, se trouve, dans le sang, combiné avec l'albumine.

Au contraire, MM. Kolbe et Von Meyer (5), s'appuyant sur de nombreuses expériences faites, les unes avec des solutions de sucre et du moût de bière, additionnées de levûre, les autres avec de l'urine, sont arrivés à ce résultat : l'acide salicylique entrave la putréfaction et la fermentation, bien plus énergiquement que l'acide benzoïque. Il faut observer à ce sujet que le moût de bière contient certaines substances qui se combinent chimiquement avec l'acide salicylique. Par conséquent, si l'on n'ajoute pas en même temps un acide plus fort, il faut

(1) Weiske. *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 157.

(2) Voir le *Nota* qui termine ce Mémoire sur l'acide salicylique.

(3) Salkowsky. *Berliner Klin. Vochenschr.*, 1875, n^{os} 22 et 298.

(4) Feser et Friedberger. *Archiv. f. Wissensch. u. prakt. Thierheilkunde*, t. I^{er}, fasc. 2.

(5) Kolhe et von Meyer. *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 133 et 178.

employer plus d'acide salicylique que d'acide benzoïque, car ce dernier ne se combine pas dans la même mesure avec les matières du moût.

Quand on compare l'acide benzoïque et l'acide salicylique, il y a encore deux points à considérer. D'abord le prix : l'acide benzoïque coûte beaucoup moins cher que l'acide salicylique. Le kilogramme d'acide salicylique brut coûte maintenant 29 *marcs*, et le kilogramme d'acide pur, tel qu'il est nécessaire pour les usages médicinaux, 108 *marcs*, tandis que le kilogramme d'acide benzoïque tiré du benjoin revient à 28 *marcs*, et que le kilogramme d'acide benzoïque préparé au moyen de l'urine coûte seulement 19 *marcs* 50 *pfenig*. En outre, la différence de solubilité n'est pas sans importance. L'acide benzoïque se dissout dans 607 parties d'eau à 0 degré (1) et dans 200 parties à 18.7 (2), tandis que 1 partie d'acide salicylique exige, pour se dissoudre, 1,087 parties d'eau à 0 degré (3) et 800 ou 900 à la température ordinaire des appartements.

On a essayé d'augmenter la solubilité de l'acide salicylique dans l'eau en dissolvant en même temps du borax ou du phosphate de sodium. M. Boze (4) notamment affirme que par addition de borax ou d'acide borique on produit des solutions beaucoup plus riches en acide salicylique que la solution ordinaire. MM. Kolbe et Von Meyer (5) ont cependant démontré que des sels tels que le phosphate de sodium et le borax forment avec l'acide salicylique des combinaisons chimiques. 1 molécule de borax peut enchaîner environ 3 molécules d'acide salicylique. Il n'y a donc pas lieu d'ajouter ces sels pour augmenter la solubilité de l'acide. Comme le sang contient des phosphates, l'acide salicylique, administré intérieurement, perdra une grande partie de son efficacité thérapeutique, et pendant longtemps, sans doute, on ne saura pas comment faire pénétrer, sans inconvénient, dans l'organisme de l'acide salicylique à l'état libre.

NOTA. — Indépendamment des travaux déjà cités, nous mentionnerons encore les suivants, sans prétendre toutefois que cette liste soit complète (6) :

Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 89. — Essais sur l'action antifermentative et antiseptique que l'acide salicylique exerce sur un mélange d'émulsion d'amandes et d'amygdaline, sur la farine de moutarde humectée d'eau, sur la solution de sucre de raisin, sur la bière, le lait, l'urine et la viande. Voir aussi les résultats de l'emploi de l'acide salicylique dans la clinique de M. le professeur Thiersch, à Leipzig.

Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 9. — Influence de l'acide salicylique sur la conservation de l'eau potable ; utilité pour les soins des dents, de la bouche et des pieds. Innocuité de l'acide salicylique pour l'organisme.

Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 213. — Observations sur les essais de Feser.

Kolbe et von Meyer. *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 133. — Essais quantitatifs sur le pouvoir antifermentatif de l'acide salicylique. En outre, essais avec d'autres acides, parmi lesquels l'acide crésotinique, l'acide benzoïque, l'acide chlorosalylique, l'acide chlorodracylique empêchent, à un degré différent, la fermentation alcoolique d'une solution de sucre, tandis que l'acide amygdalique, l'acide gallique, l'acide pyrogallique, l'acide phtalique et l'acide isophtalique sont inactifs.

Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 161. — Polémique contre MM. Feser et Friedberger, ainsi que contre M. Fleck.

---

(1) Kolbe et Lautemann. *Ann. chim. phys.*, t. CXV, p. 187.

(2) Buchholz. *Gehlen's Journ. f. Chem. Phys. u. Min.*, t. IX, p. 340.

(3) Kolbe. *Lehrbruch der organ. Chem.*

(4) Docteur Bose. *Berliner Klin. Wosenschr.*, 1875, nº 28.

(5) Von Meyer et Kolbe. *Journal fur praktische Chemie*, t. XII, p. 200.

(6) La plupart des travaux cités dans cette liste ont été traduits textuellement dans le *Moniteur scientifique*. Voir les années 1874, 1875 et 1876. Dr Q.

E. von Meyer et Kolbe. *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 178. — Comparaison des propriétés antiseptiques de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique introduits dans le moût de bière et dans l'urine; influence de sels tels que le borax et le phosphate de sodium sur l'acide salicylique.

Thiersch. *Klinische Vortræge*, nos 84 et 85. — Résultats cliniques du pansement de Lister et remplacement de l'acide phénique par l'acide salicylique. L'auteur considère les bandages à l'acide salicylique comme aussi efficaces que les bandages de Lister, au phénol.

Neubauer. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 1 et 354. — L'acide salicylique empêche la fermentation du moût; il l'entrave quand on ajoute en même temps de la levûre. L'acide salicylique peut être considéré comme un agent prophylactique des arrière-fermentations et des maladies des vins plutôt que comme un remède propre à guérir les maladies lorsqu'elles sont survenues.

Muller. *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 444. — L'auteur trouve que l'acide salicylique est plus actif que l'acide phénique en présence des ferments dits *inorganisés*, mais qu'il ne remplace pas ce dernier sous tous les rapports dans les applications pratiques.

Knopp. *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 353. — L'acide salicylique diminue d'une façon remarquable l'activité végétative de la cellule.

Wagner. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 57. — L'acide salicylique remplace complétement l'acide phénique dans le pansement des blessures et phlegmons. Dans tous les cas de décomposition du contenu de l'estomac et des intestins, il agit d'une manière plus heureuse que tout autre désinfectant administré intérieurement. Il est très-efficace contre la diphthérie.

Fontheim. *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 211. — De dix cas de diphthérie traités par l'acide salicylique, pas un seul n'a eu d'issue mortelle.

Hanow. *Berliner Klinische Wochenschrift*, 1875, n° 20. — L'auteur a employé, dans le traitement de la diphthérie, une solution de phosphate de sodium à 3 pour 100, additionnée d'un peu d'acide salicylique.

Schaer. *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 123. — Modification des propriétés des ferments par l'acide salicylique et par quelques autres agents antiseptiques.

Vogel. *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. XXIV. — Acide salicylique et germination. L'acide salicylique entrave la germination.

Zurn. *Journal für praktische Chemie*, t. XI. — L'auteur a employé l'acide salicylique dans l'art vétérinaire. Cet acide lui a rendu de bons services dans les opérations chirurgicales, dans le traitement des eczémas, ecthimas, des poussées d'acarus, etc. M. Zurn a fait des essais comparés relatifs à l'action mortelle de plusieurs antiseptiques sur les organismes de la putréfaction; il conclut que de ces antiseptiques l'acide phénique est celui dont les effets sont les plus certains et les plus rapides; ensuite viennent l'acétate d'alumine, puis l'acide salicylique en solution faible.

Feser. *Archiv für wissenschaftliche und praktische Thierheilkunde*, t. I, fasc. 1.

Feser et Friedberger. Même journal, t. I, fasc. 2. — Essais sur la manière dont l'acide salicylique se comporte en présence de la pepsine, en présence du ferment saccharogène de la salive, sur les effets de l'acide salicylique relatifs à la digestion stomacale, sur les effets de grandes doses d'acide salicylique et du salicylate de soude administrées à des herbivores et à des carnivores. Effets toxiques, chez les uns et chez les autres, quand les ingestions sont répétées. Dans le sang, l'acide salicylique se trouverait à l'état de combinaison avec l'albumine.

Feser et Friedberger. *Archiv für wissenschaftliche und praktische Thierheilkunde*, t. II, fasc. 2, 3 et 5. — Les auteurs ont expérimenté sur des moutons qui avaient été très-gravement in-

fectés au moyen d'un liquide putride. Non-seulement le traitement par l'acide salicylique n'a pas produit d'effets heureux, mais les auteurs croient même avoir constaté une influence directement nuisible. Ils rejettent l'usage interne de l'acide.

Fleck. *Acide benzoïque, acide phénique, acide salicylique, acide cinnamique. Essais comparés que l'on a institués pour déterminer jusqu'à quel point l'acide salicylique peut être considéré comme un désinfectant, particulièrement comme un poison des champignons et de la levûre, ainsi que pour fonder une théorie de la désinfection.* München (Munich), 1875. — L'auteur conclut de ses essais de fermentation : « l'acide salicylique et l'acide benzoïque entravent, retardent et détruisent au même degré les effets de l'émulsine sur l'amygdaline, comme ceux de la synaptase sur l'acide myzonique; que l'acide benzoïque trouble considérablement les phénomènes de fermentation, tandis que dans certaines circonstances l'acide phénique et l'acide salicylique peuvent même les favoriser » ; en outre, « l'action antifermentative dépend de la quantité des aliments azotés qui se trouvent à la disposition de la levûre; la dose de levûre n'a pas de rapport précis avec les effets de la fermentation, non plus qu'avec l'action de l'agent antiseptique; ni l'acide benzoïque, ni l'acide phénique, ni l'acide salicylique ne sont des poisons pour la levûre; enfin, les propriétés antifermentatives du sulfate d'alumine sont au moins égales à celles de l'acide salicylique. » L'auteur assure, de plus, que l'acide benzoïque est un agent de conservation beaucoup plus énergique que l'acide salicylique.

Credé. *Archiv für Gynækologie*, t. VII, fasc. 3. — L'auteur conseille de substituer au traitement à l'acide phénique le traitement à l'acide salicylique.

Letzerich. — *Berliner allgemeine medicinische Centralzeitung; Virchow's Archiv*, t. LXVI, fasc. 1. — Recherches expérimentales et observations sur l'action de l'acide salicylique dans la diphthérie. L'acide salicylique est un agent très-actif contre la diphthérie.

Drasche. *Wiener medicinische Wochenschrift*, fasc. 26. — L'acide salicylique est « absolument inactif contre la véritable diphthérie. »

Ebstein et Muller. *Berliner klinische Wochenschrift*, 1875, n° 5. — Les auteurs constatent l'inutilité du traitement du *Diabetes mellitus* par l'acide salicylique.

Mosler. *Deutsches Archiv für klinische Medicin.* — L'auteur recommande, pour le traitement de certaines maladies internes, de balayer le canal intestinal et l'estomac par la solution d'acide salicylique.

Stephanides. *Wiener med. Presse*, t. XVI, n° 14. — L'auteur a employé l'acide salicylique contre la dyssenterie et la diarrhée chronique.

Wolffberg. *Deutsches Archiv für Klinische Medicin*, t. XV, fasc. 3 et 4. — L'auteur a observé qu'après introduction de l'acide salicylique dans l'organisme l'urine se produisait en plus grande abondance et que, par les réactifs, on pouvait y faire apparaître le bleu d'indigo.

Buss. *Centralblatt für der medic. Wissensch.*, 1875, n° 18. — Dans le cas de typhus, d'érysipèle, etc., l'acide salicylique est un antipyrétique aussi énergique que la quinine. — *Deutsches Archiv für klinische Medicin*, t. XV, fasc. 6. — De l'emploi de l'acide salicylique comme antipyrétique.

Salkowsky. *Berliner klinische Wochenschrift*, 1875, n° 22. — Une solution concentrée d'acide salicylique retarde bien la décomposition putride des matières albuminoïdes, mais elle ne l'empêche pas ; l'acide benzoïque produit des effets antiseptiques plus prononcés.

Kleinmann. *Deutsche Vierteliahreschrift für Zahnheilkunde*, t. XV. — L'auteur recommande l'emploi de l'acide salicylique dans la pratique de l'art dentaire.

Ostermann. *Deutsche Vierteliahreschrift für Zahnheilkunde*, t. XV. — Bons résultats du traitement à l'acide salicylique dans les cas de suppuration et d'inflammation de la pulpe dentaire, de stomacacée et d'affections scorbutiques.

Furbringer. *De l'action de l'acide salicylique*, Iéna, 1875. — Effet de l'acide salicylique sur la température normale et de la fièvre produite artificiellement; observations cliniques. L'usage

interne de l'acide salicylique comme antifébrile ne doit pas être recommandé. Propriétés chimiques et physiologiques de l'acide salicylique. Une partie des données bibliographiques de cette énumération ont été tirées des indications plus complètes de Fürbringer.

ENDEMANN. *American chemist*, 1865, t. VI, p. 46. — Après une notice historique sur l'acide salicylique, l'auteur communique quelques essais qu'il a faits avec l'acide salicylique, avec le phénol et avec le crésol sur des liquides en putréfaction et en fermentation.

ACIDE PHTALIQUE

Parmi les acides aromatiques bibasiques, il n'y a que l'acide phtalique $C^6H^4(COOH)^2$ qui, dans ces dernières années, ait acquis une grande importance industrielle. Elle date du moment où M. Baeyer, en découvrant les phtaléines, combinaisons de l'acide phtalique avec les phénols, a ouvert un horizon nouveau à l'industrie des couleurs.

Laurent a découvert l'acide phtalique en 1836, en oxydant la naphtaline $C^{10}H^8$ au moyen de l'acide nitrique. La naphtaline n'est pas le seul corps qui produise cet acide sous l'influence des divers agents d'oxydation; la plupart des produits de substitution de la naphtaline en font autant. L'acide phtalique se forme, en outre, aux dépens des dérivés de l'anthraquinone $C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^4$; il prend naissance quand on oxyde l'alizarine et la purpurine par l'acide nitrique (Schunck); il reste comme produit secondaire dans la préparation des sulfoacides de l'anthraquinone (Weith et Bindschedler); il apparaît enfin quand on oxyde l'acide orthotoluilique $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$, au moyen du permanganate de potassium (Weith).

La naphtaline est le point de départ exclusif de la préparation de l'acide phtalique sur une grande échelle. Un procédé pour la préparation de cet acide en grand a été indiqué par P. et E. Depouilly (1), qui l'ont employé en vue de la fabrication de l'acide benzoïque. La naphtaline, traitée à froid par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, est transformée d'abord en un mélange de produits d'addition et de substitution chlorés. On traite ces derniers au bain-marie par l'acide nitrique et, du mélange des produits d'oxydation, on extrait l'acide phtalique par l'eau.

D'après des recherches récentes de MM. Lossen (2) et Vohl (3), on peut aussi, en se plaçant dans des conditions convenables, préparer l'acide phtalique par oxydation directe de la naphtaline au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ou mieux au moyen de cet acide et du bichromate de potassium.

L'épanouissement de l'industrie des matières colorantes dérivées de l'acide phtalique fait éprouver de plus en plus le besoin d'une méthode de préparation simple et économique de cet acide. Les nouveaux progrès accomplis dans cette direction ne sont pas encore parvenus à la connaissance du public.

Les recherches de Baeyer et de ses collaborateurs (4) ont prouvé que les phénols se combinent, en perdant de l'eau, avec l'acide phtalique et d'autres acides polybasiques, ainsi qu'avec des aldéhydes, l'huile essentielle d'amandes amères, par exemple, quand on chauffe le mélange soit isolément, soit avec addition de glycérine ou d'acide sulfurique.

L'acide phtalique agit sur les phénols de deux manières différentes, soit qu'une molécule d'acide phtalique se combine avec deux molécules du phénol pour former ce que l'on appelle *des phtaléines*, soit qu'une molécule d'acide phtalique se combine avec une molécule du phénol pour former une oxyanthraquinone; à basse température, il se forme principalement des

(1) P. et E. Depouilly. *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 10; *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 373.

(2) Lossen. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLIV, p. 71.

(3) Vohl. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 338.

(4) Bæyer. *Ber. chem. Ges.*, t. IV, p. 457, 555 et 658; Grimm. *Idem*, t. VI, p. 506; Bæyer et Caro. *Idem*, t. VII, p. 968; Fischer. *Idem*, t. VII, p. 1211; Bæyer. *Idem*, t. VIII, p. 146; Bæyer et Caro. *Idem*, t. VIII, p. 152.

phtaléines; à haute température, des oxyanthraquinones. La formation de ces corps peut être représentée par les équations suivantes :

$$1^{\circ} \quad C^6H^4 < \left.\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right\} + 2C^6H^5OH = \underbrace{C^6H^4 < \left.\begin{matrix} CO.C^6H^4OH \\ CO.C^6H^4OH \end{matrix}\right\}}_{\text{Phtaléine.}} + 2H^2O$$

$$2^{\circ} \quad C^6H^4 < \left.\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right\} + C^6H^5OH = \underbrace{C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^3.OH}_{\text{Oxyanthraquinone.}} + 2H^2O$$

L'acide phtalique, dans toutes ses réactions, peut être avantageusement remplacé par son anhydride $C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$, produit de transformation qui prend naissance, en même temps que de l'eau, quand on chauffe l'acide phtalique au delà de son point de fusion. Les divers phénols réagissent chacun d'une manière un peu différente sur l'acide phtalique. Le phénol, l'hydroquinone et la pyrocatéchine n'agissent sur l'acide phtalique qu'après addition d'acide sulfurique; ils fournissent, selon la température, des phtaléines et des anthraquinones. La résorcine et l'acide pyrogallique, au contraire, chauffés avec l'acide phtalique, sans addition d'acide sulfurique, ne fournissent que des phtaléines; cependant, on n'est pas encore parvenu à produire des dérivés de l'anthraquinone, en partant de la résorcine et de l'acide pyrogallique.

Les phtaléines sont, comme les oxyanthraquinones (alizarine, etc.), que l'on sait depuis longtemps posséder cette propriété, d'excellentes matières colorantes. Quand on les chauffe avec de la poudre de zinc, elles se réduisent en ce qu'on appelle *les phtalines*, qui sont des corps incolores.

La phtaléine du phénol ordinaire prend naissance quand on chauffe pendant plusieurs heures, entre 120 et 130 degrés, avec de l'acide sulfurique concentré (4 parties), un mélange d'anhydride phtalique (5 parties) et de phénol (10 parties). La phtaléine a la formule empyrique $C^{20}H^{14}O^4 = C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O - H^2O$; elle se dissout dans la lessive de potasse, avec une magnifique couleur de fuchsine. Chauffée avec du zinc et de la lessive de potasse, elle donne la phtaline $C^{20}H^{16}O^4$, qui ne possède pas de propriétés colorantes.

Quand on chauffe le phénol avec l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique à une plus haute température, il se forme deux oxyanthraquinones $C^{14}H^8O^3$, que M. Baeyer regarde comme de l'oxyanthraquinone et de l'érythro-oxyanthraquinone. Selon l'hypothèse de M. Baeyer, voici en quoi consistent les phénomènes chimiques de cette réaction : La phénolphtaléine, chauffée avec l'acide sulfurique à haute température, se décompose en acide phtalique $C^6H^4(COOH)^2$ et en acide phénol-disulfonique $C^6H^3 \left\{\begin{matrix} OH \\ (SO^3H)^2 \end{matrix}\right.$; tous deux se réunissent à haute température pour former de l'oxy-anthraquinone $C^6H^3OH < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^4$, les sulfogroupes étant remplacés par le résidu d'acide phtalique.

De même que le phénol, le naphtol forme une phtaléine avec l'acide phtalique.

Les phénols biatomiques isomères se comportent différemment vis-à-vis de l'acide phtalique.

L'hydroquinone (1), chauffée avec de l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique, fournit la phtaléine $C^{20}H^{12}O^5$ et un bioxy-anthraquinone, isomères avec l'alizarine : c'est la quinizarine $C^{14}H^8O^4$. Il se dégage en outre 2 molécules d'eau.

La pyrocatéchine (2), chauffée doucement avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique, donne également de la phtaléine; chauffée à 140 degrés, elle produit de l'alizarine.

---

(1) Grimm. *Ber. chem. Ges.*, t. VI, p. 506; t. VII, p. 973.

(2) Baeyer et Caro. *Ber chem. Ges.*, t. VII, p. 972.

La résorcine (1), chauffée avec l'anhydride phtalique à 195 degrés, sans acide sulfurique, donne la phtaléine $C^{20}H^{12}O^5$, matière colorante désignée sous le nom de *fluorescéine*, et qui, traitée par la poudre de zinc en solution alcaline, se transforme en fluorescine incolore.

La tétrabromofluorescéine $C^{20}H^8Br^4O^5$, qui se forme immédiatement quand on ajoute du brome aux solutions de fluorescéine, est, de toutes les matières colorantes dérivées de l'acide phtalique, la plus remarquable. C'est l'*éosine* (2) dont l'industrie s'est tellement rendue maîtresse que son prix, depuis la découverte en 1871 jusqu'en 1876, s'est abaissé de 800 *marcs* par kilogramme à 176 *marcs*.

De la résorcine, on l'a déjà fait observer, on n'a pas retiré d'oxyanthraquinone.

L'orcine (3) $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\(OH)^2\end{matrix}\right.$ (5 parties = 2 molécules), l'anhydride phtalique (3 parties = 1 molécule) et l'acide sulfurique concentré (5 parties), chauffés à 135 degrés, fournissent la phtaléine correspondante $C^{22}H^{16}O^5$, qui, traitée en solution alcaline par la poudre de zinc, donne la phtaline $C^{22}H^{20}O^5$. L'acide pyrogallique $C^6H^3(OH)^3$ (4) forme également avec l'acide phtalique une matière colorante, la galline $C^{20}H^{12}O^7$, qui, traitée par la poudre de zinc, fournit la phtaline $C^{20}H^{18}O^7$ (galline) et qui, chauffée à 200 degrés avec 20 parties d'acide sulfurique concentré, perd de l'hydrogène et se transforme en une nouvelle matière colorante, la céruléine $C^{20}H^{10}O^7$.

La floroglucine et d'autres phénols, dont on n'a pas encore fait l'étude approfondie, participent à cette réaction générale qui préside à la formation des phtaléines.

Pour les autres détails relatifs à ces matières colorantes intéressantes dérivées de l'acide phtalique, nous renvoyons à l'article MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DU PHÉNOL, inséré dans les *Rapports sur l'Exposition de Vienne*. (N'a pas encore paru. — Dr Q.).

ACIDES TANNIQUES (5)

Aux acides organiques bien caractérisés que nous venons de considérer, on peut ajouter un groupe de corps plus complexes. Entre ceux-ci et ceux-là rien n'est commun que le nom; leur composition n'a pas encore été suffisamment étudiée pour que l'on puisse avec certitude leur assigner une place dans le système chimique.

Le groupe intéressant, très-répandu dans le règne végétal, des corps que l'on appelle *acides tanniques*, doit à sa grande importance pratique d'avoir été l'objet de maintes recherches entreprises. Mais cette étude n'a pas été, il s'en faut de beaucoup, aussi féconde que les autres recherches de chimie organique inspirées par les idées scientifiques modernes. Les explorateurs ont suivi diverses voies, mais ils ne sont pas encore parvenus à jeter quelque lumière sur les relations chimiques si compliquées de ces corps singuliers. Ici la science pure n'a pu suivre que de loin l'empirisme qui la devançait instinctivement.

D'après l'état actuel de la connaissance des acides tanniques, il est certain que l'on désigne sous ce nom une série de corps qui ne sont reliés que par certaines propriétés caractéristiques, mais qui, pour la plupart, n'ont pas de connexion génétique. Ce sont tous des acides faibles, à saveur astringente; ils forment avec les sels de fer des combinaisons bleu noir ou vertes; ils précipitent les solutions de gélatine et ils tannent les peaux animales; ils les transforment en cuir. C'est à ces propriétés qu'ils doivent leurs importantes applications dans les arts.

L'explication de la nature chimique, de la constitution des acides tanniques a été, jusque dans ces derniers temps, le but de recherches approfondies. Pour l'acide tannique le plus connu, l'acide gallo-tannique, on a trouvé une solution satisfaisante du problème, mais les

---

(1) Bæyer. *Ber. chem. Ges.*, t. IV, p. 662.
(2) Hofmann. *Ber. chem. Ges.*, t. VIII, p. 62; Bæyer. *Idem*, t. VIII, p. 146.
(3) Fischer. *Ber. chem. Ges.*, t. VII, p. 1211.
(4) Bæyer. *Ber. chem. Ges.*, t. IV, p. 457, 555 et 663.
(5) Par le docteur Oscar Doebner.

autres corps de ce groupe ont été beaucoup moins étudiés, et leur nature est encore incertaine.

Toute une série de travaux relatifs à l'acide gallo-tannique avaient particulièrement pour objet de préciser les relations du tannin avec l'acide gallo-tannique, en lequel il se transforme avec facilité.

Wetherill (1) considérait le tannin et l'acide gallique comme isomères; Mulder (2) admettait qu'ils différaient par une molécule d'eau; Strecker (3), le premier, soutint l'opinion que le tannin était un glucoside de la composition $C^{27}H^{22}O^{17}$ et que ce glucoside, sous l'influence des acides étendus, des alcalis ou des ferments, se décomposait en acide gallique et en sucre. Cependant, cette manière de voir était opposée au résultat des essais de W. Knop (4), qui avait transformé totalement le tannin en acide tannique, sauf 4 ou 6 pour 100, consistant en acide ellagique et en hydrate de carbone. Stenhouse (5) était déjà arrivé précédemment à des résultats semblables; Rochleder (6) fut conduit par ses essais à conclure que le sucre fourni par le tannin sous l'influence des acides provenait d'un élément secondaire.

Hlasiwetz (7), dont les travaux sur les « relations des acides tanniques, des glucosides, des phlobaphènes et des résines » font époque dans cette branche de la science, émit la supposition que le tannin était un acide bigallique et qu'il avait, avec l'acide gallique, le même rapport que l'alcool biéthylénique avec le glycol. Hlasiwetz a prouvé que tous les acides tanniques en général se dédoublent, comme les glucosides, sous l'influence des acides étendus ainsi que des ferments, en sucre et en un autre produit; cependant, on ne peut encore dire si les acides tanniques sont, oui ou non, de véritables glucosides. Voici la composition qui leur est assignée par le chimiste dont nous venons de parler, ou du moins les produits de dédoublement qu'ils donnent sous l'influence des ferments et quand on les fond avec de la potasse :

	Produits de dédoublement.	Produits de l'oxydation par la potasse en fusion.
Acide gallo-tannique......	Sucre et acide gallique.......	Acide pyrogallique.
— grenado-tannique...	— et acide ellagique......	Acide gallique.
— café-tannique.......	— et acide caféique.......	Acide protocachique et acide acétique.
— quino-tannique.....	— et rouge de quinquina..	Acide protocachique et acide acétique.
— quinova-tannique...	— et rouge de quinova....	Acide protocachique et acide acétique.
— filico-tannique......	— et rouge de fougère....	Acide protocachique et floroglucine.
— ratanhia-tannique..	— et rouge de ratanhia...	Acide protocachique et floroglucine.
Quercitrine..............	Sucre et quercitine...........	Acide protocachique et floroglucine.
Rutine.................	Sucre et quercitine...........	Acide protocachique et floroglucine.

Le tannin n'est pas un glucoside. J. Löwe (8) en a fourni la première preuve expérimentale. En traitant l'acide gallique par le nitrate d'argent, il l'a transformé en tannin. La question de la constitution du tannin a été résolue d'une manière satisfaisante par le travail de H. Schiff (9). Ce chimiste a transformé l'acide gallique en tannin en le chauffant avec l'acide arsénique, ainsi qu'avec l'oxychlorure de phosphore à 100 ou 120 degrés, et, d'autre part, il a reconstitué l'acide gallique en faisant bouillir le tannin avec l'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus par Schiff permettent de penser avec beaucoup de vraisemblance que le tannin est l'anhydride de l'acide gallique, c'est-à-dire un acide bigallique (ce que Hlasiwetz avait déjà supposé) et que les relations entre ces deux produits sont exprimées par les formules suivantes :

(1) Wetherill. *Journ. de pharm.*, t. XII, p. 107; *Journal für praktische Chemie*, t. XLII, p. 247.
(2) Mulder. *Scheik. Onderzœkingen*, 1847, t. IV, p. 639; *Journal für praktische Chemie*, t. XLVIII, p. 90.
(3) Strecker. *Ann. Chem. Pharm.*, t. XC, p. 328.
(4) Knop. *Pharm. Central.*, 1855, p. 658.
(5) Stenhouse. *Ann. Chem. Pharm.*, t. XLV, p. 12.
(6) Rochleder. *Chem. Centr.*, 1858, p. 579 et 583.
(7) Hlasiwetz. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLII, p. 219; t. CXLIII, p. 290.
(8) Lœwe. *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 111.
(9) Schiff. *Ber. chem. Ges.*, t. IV, p. 232 et 967; *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXX, p. 43.

$$\underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide gallique.}} \qquad \left.\begin{matrix}C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\CO\end{matrix}\right.\\O\\C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\rangle \text{(tannin)}$$

Selon Schiff, l'acide tannique brut, tel qu'il se rencontre dans la plante, contient évidemment du glucose à l'état de simple mélange; par une purification appropriée, on peut réduire la teneur en sucre à quelques centièmes, sans que l'acide tannique éprouve la moindre altération. Vraisemblablement la combinaison qui se trouve dans la plante est un glucoside d'un acide polygallique; ce glucoside est très-facilement décomposable.

De nouveaux essais de Sac (1), qui, en faisant fermenter pendant trois mois des noix de galle contenant 43 pour 100 d'acide tannique, a obtenu 50 pour 100 d'acide gallique, confirment complétement les idées de Schiff (2).

Il est très-important dans les arts de déterminer la quantité d'acide tannique contenue dans les diverses matières fournies par la nature. Ce problème a donné naissance à toute une série de méthodes basées sur les principes les plus divers. On est parvenu à exécuter avec une grande précision le dosage industriel de l'acide tannique.

Nous allons passer brièvement en revue ces diverses méthodes qui, d'après les essais comparés de MM. Fr. Ganhe (3), Hallwachs (4), C.-O. Cech (5) et d'autres chimistes, essais concordant dans leurs résultats principaux, sont plus ou moins efficaces.

Le procédé primitif de Persoz (6) consistait à précipiter, au moyen d'une solution de protochlorure d'étain additionnée de chlorure d'ammonium, la solution d'acide tannique étendue, et à mesurer dans une éprouvette graduée, au bout de dix ou douze heures de repos, le volume du précipité de protoxyde d'étain. Rissler-Beunat (7) a modifié ce procédé; il a calciné le précipité avec du nitrate d'ammonium et l'a ainsi transformé en bioxyde d'étain; il a dosé ce dernier par la méthode des liqueurs titrées.

Le procédé indiqué d'abord par Fehling (8) consiste à précipiter l'acide tannique par une solution titrée de colle, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble. G. Müller (9) l'a perfectionné plus tard en ajoutant de l'alun à la solution de colle : grâce à cette addition, le précipité se dépose mieux. F. Schulze (10) recommande de saturer par le chlorure d'ammonium la solution titrée de colle aussi bien que l'extrait de tannin, pour accélérer le dépôt du précipité.

---

(1) Sac. *Comptes-rendus*, t. LXXII, p. 766.

(2) Pour la bibliographie des divers acides tanniques, consultez : Rochleder. *Wien Acad. Ber.*, t. LIV, p. 607; *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 346, sur la matière tannante contenue dans le marron d'Inde. — Remboldt. *Wien. Acad. Ber.*, t. LV, p. 539, sur l'acide quinotannique; même auteur, même source, p. 571, sur l'acide grenado-tannique; même auteur, même source, t. LVI, p. 391, sur la matière tannante de la tormentille. — Grabowski. Même source, t. LV, p. 562, sur l'acide ratanhia-tannique, et t. LVI, p. 387, sur l'acide quercotannique. — Malin. Même source, t. LV, p. 564, sur l'acide filico-tannique. — Rochleder. Même source, t. LVIII, p. 169 et 222, sur la matière tannante de l'*Abies pectinata*. — Lœwe. *Journal für praktische Chemie*, t. CV, p. 32 et 75, sur l'acide cachou-tannique. — Dreykorn et Reichardt. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCV, p. 157, sur la matière tannante de l'aune. — Wagner. Même source, t. CCV, p. 137, sur les variétés de sumac. — Lœwe. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XII, p. 128, sur l'acide sumac-tannique.

(3) Ganhe. *Fresen. Zeitschrift für analytische Chemie*, 1864, p. 122.

(4) Hallwachs. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 53.

(5) Cech. *Diss. Heidelberg*, 1867; voyez : Günther. *Russ. Zeitschr. Pharm.*, t. IX, p. 161, 194 et 225; Büchner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIV, p. 250 et 330; Braun, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1868, p. 130.

(6) Persoz. *Traité de l'impression des tissus*, t. Ier, p. 284.

(7) Rissler-Beunat. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1863, p. 287.

(8) Fehling. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXXX, p. 53.

(9) Müller. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLI, p. 69.

(10) Schulze, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 182; Vogel. *Illustr. Gewerbebl.*, 1867, n° 1.

La méthode recommandée par Monier (1) consiste à oxyder l'acide tannique au moyen d'une solution titrée de caméléon jusqu'à ce que la coloration rouge persiste. Cette méthode est devenue une des plus exactes, grâce aux perfectionnements de Lœwenthal (2) et plus tard de C. Neubauer (3). Lœwenthal s'est servi de la solution d'indigo pour reconnaître la fin de la réaction, en se basant sur ce fait que l'acide tannique et la solution d'indigo sont toujours oxydés simultanément par le caméléon, et qu'avec la dernière trace d'acide tannique disparaît la dernière portion d'indigo.

C. Neubauer, considérant que la solution de caméléon oxyde également l'acide pectique qui se trouve dans la plupart des solutions de tannin (J. Lœwe) et que, par suite, les résultats sont un peu trop élevés, a proposé la modification suivante : Une partie de la solution de tannin est dosée directement d'après le procédé de Lœwenthal; une seconde partie est traitée par le charbon animal, ce qui a pour effet d'enlever complétement à la solution l'acide tannique (ainsi que l'acide gallique), mais non l'acide pectique, puis on filtre et on dose comme ci-dessus; la différence des deux dosages donne la différence en acide tannique.

H. Fleck (4) a basé une méthode de dosage de l'acide tannique sur ce fait que l'acide tannique et l'acide gallique sont précipités par l'acétate de cuivre; le gallate de cuivre se dissout dans le carbonate d'ammonium, le tannate point; Fleck titre l'excès de cuivre par le cyanure de potassium. Sackur et Wolff (5) dosent le cuivre dans le précipité séparé par filtration en le pesant à l'état d'oxyde de cuivre (6).

La méthode de Handtke (7) consiste à ajouter avec précaution à la solution étendue d'acide tannique une solution titrée d'acétate de sesquioxyde de fer additionnée d'acétate de soude et d'acide acétique libre jusqu'à ce que le liquide noir bleuâtre s'éclaircisse et que le précipité se dépose.

Un excellent procédé est dû à Hammer (8). On détermine la densité de la solution de tannin au moyen d'un aéromètre ou pycnomètre, puis on précipite l'acide tannique au moyen de poudre de peau sèche; l'acide gallique reste en solution; on filtre, on détermine une seconde fois la densité. La différence des deux chiffres fait connaître la quantité d'acide tannique que contenait la solution; il suffit de consulter une table dressée par l'auteur du procédé.

C'est sur le même principe que repose la modification récemment indiquée par Müntz et Ramspacher (9).

D'après Gerland (10), on précipite l'acide tannique à l'état de tannate d'antimoine au moyen d'une solution titrée de crème de tartre additionnée de chlorure d'ammonium. La réaction est terminée quand il ne se produit plus de précipité.

L'essai colorimétrique de R. Wildenstien (11) consiste à plonger dans la solution d'acide tannique une bande de papier imprégnée de citrate de sesquioxyde de fer; le degré de noircissement du papier correspond à cette échelle colorimétrique et indique la teneur en acide tannique.

---

(1) Monier. *Comptes-rendus*, t. XLVI, p. 577.

(2) Lœwenthal. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXI, p. 150.

(3) Neubauer. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1871, p. 1; Merrick. *Amer. Chemist*, t. III, p. 324; t. IV, p. 15 et 202; Escourt. *Chemical News*, t. XXIX, r. 109; Procter. *Idem*, t. XXX, p. 51.

(4) Fleck. *Wagner's Jahresbericht*, 1860, p. 531.

(5) Sackur et Wolff. *Wagner's Jahresbericht*, 1861, p. 624; voyez aussi Vatts. *Pharm. Journ. Trans.*, t. VIII, p. 515; t. X, p. 223.

(6) Paresi et Rotundi. *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 590; *Gazz. chim. ital.*, 1874, p. 194.

(7) Handtke. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXII, p. 345.

(8) Hammer. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXI, p. 159.

(9) Müntz et Ramspacher. *Comptes-rendus*, t. CXXIX, p. 380; *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 1540.

(10) Gerland. *Chemical News*, t. VIII, p. 54; voyez aussi Holler. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1866, p. 235.

(11) Wildenstein. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1863, p. 137; voyez aussi Vogel. *Deutsche illustr. Gewerbeztg*, 1865, n° 49.

La méthode de Mittenzwey (1) est basée sur la propriété que possède l'acide tannique en solution alcaline d'absorber un volume déterminé d'oxygène de l'air; d'une part, on dose la totalité des deux acides en présence de quantités notables d'acide gallique, ce dernier absorbant l'oxygène plus rapidement que l'acide tannique; d'autre part, dans un second essai, on précipite l'acide tannique par la peau animale et on détermine la quantité d'acide gallique qui se trouve dans la liqueur filtrée.

Une application récente du principe de Mittenzwey a été faite par A. Terreil (2). Ce chimiste a décrit un appareil qu'il a construit sur ce principe.

Commaille (3) indique une méthode qui repose sur ce fait déjà observé par Millon : l'acide tannique, même en présence de l'acide prussique, est oxydé par l'acide iodique, tandis que l'acide prussique empêche l'oxydation d'autres substances organiques qui se trouvent dans la même liqueur; l'excès de la solution d'iode titrée est dosé soit en poids, soit en volume.

R. Wagner (4) a proposé un nouveau procédé de dosage de l'acide tannique; ce procédé repose sur la propriété qu'a cet acide de former avec les alcaloïdes des combinaisons difficilement solubles qui sont sans action sur une solution de fuchsine, tandis que l'acide tannique à l'état libre la décolore. On ajoute à la solution d'acide tannique une solution de sulfate de cinchonine acidulée par l'acide sulfurique et colorée en rouge par l'acétate de rose aniline, jusqu'à ce que la coloration rouge persiste.

R. Pribram (5) conseille de précipiter l'acide tannique par l'acétate de plomb, de dessécher à 120 ou 130 degrés le précipité de tannate de plomb et de le peser avant et après calcination avec l'acide nitrique; la différence donne l'acide tannique.

Selon W. Gintl (6), cette méthode ne donne pas de résultats dont on puisse tirer parti, parce que l'acide tannique n'est pas le seul corps qui soit précipité par l'acétate de plomb, d'autres matières organiques précipitent en même temps.

Schmidt (7) sépare d'abord l'acide tannique des autres substances également précipitables par l'acétate de plomb : à cet effet il a recours à l'absorption par le charbon animal, il dose ensuite l'acide tannique au moyen d'une solution d'acétate de plomb titrée.

Prud'homme (8) indique une méthode volumétrique qui repose sur ce que la solution de chlorure de chaux, en présence de l'acide tannique, ne décompose les couleurs d'aniline qu'après destruction totale de ce dernier, et que l'acide tannique peut être séparé, par précipitation au moyen du vert d'aniline (vert de méthyle), des substances organiques étrangères également oxydables par le chlorure de chaux. Il détermine d'une part la consommation totale d'une solution titrée de chlorure de chaux, d'autre part la consommation qui en est faite par la liqueur à analyser, séparée par filtration du précipité occasionné par le vert de méthyle; la différence indique la teneur en acide tannique.

Pour le dosage de l'acide tannique dans le vin, E. Grassi (9) propose de précipiter par l'eau de baryte le liquide alcoolique. On chauffe le précipité avec du chlorure et du nitrate d'ammonium; le tannate de baryum seul ne se dissout pas; on le décompose par l'acide sulfurique étendu; dans la liqueur filtrée on dose l'acide tannique au moyen de la solution de caméléon.

Carpeni (10) emploie, pour déterminer l'acide tannique dans le vin, l'acétate de zinc dissous

---

(1) Mittenzwey. *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 81.

(2) Terreil. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXII, p. 259; *Comptes-rendus*, t. LXXVIII, p. 690.

(3) Commaille. *Comptes-rendus*, t. LIX, p. 399; *Polyt. Centralbl.*, 1865, p. 287.

(4) Wagner. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1866, p. 1; voyez aussi Büchner. *Dingler's Polytechnisches, Journal*, t. CLXXXIV, p. 250 et. 320; Salzer. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 70.

(5) Pribram. *Wittstein's Vierteljahrsschr.*, 1866, 4e fasc., p. 269.

(6) Gintl. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1868, p. 144.

(7) Schmidt. *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 363; *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 256.

(8) Prud'homme. *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 262; *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 169.

(9) Grassi. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXVI, p. 96.

(10) Carpeni. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXVI, p. 452.

dans un excès d'ammoniaque. Le tannate de zinc est insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque et dans un excès d'acétate de zinc, tandis que d'autres sels de zinc s'y dissolvent. On lave le précipité à l'eau bouillante; on le reprend par l'acide sulfurique étendu et on titre l'acide au moyen de la solution de caméléon.

Par l'emploi de ces méthodes dérivées de principes différents et plus ou moins exactes, il a été possible de déterminer la quantité de matière tannante contenue dans les diverses matières premières avec une précision suffisante pour l'industrie et d'en fixer la valeur au point de vue pratique et commercial.

Si, souvent, les dosages présentent encore des écarts considérables, la cause en est en grande partie dans le degré différent de pureté des acides tanniques employés. H. Schiff (1) propose donc de ne se servir, comme terme de comparaison, que d'acide bigallique pur (préparé au moyen de l'acide gallique traité par l'acide arsénique), et de rapporter à cet acide les dosages de matière tannante.

Nous pouvons renvoyer ici à une série de récents dosages de matières tannantes (2).

L'acide gallo-tannique, le tannin, dont l'emploi dans la médecine et les arts est si considérable, est généralement préparé sur une grande échelle par le procédé suivant : On extrait à plusieurs reprises la poudre de noix de galle (8 parties) au moyen d'un mélange de 3 parties d'alcool et de 12 d'éther, on ajoute 12 parties d'eau à l'extrait, on distille l'alcool et l'éther et l'on évapore la solution aqueuse filtrée. On purifie la solution en la faisant redissoudre dans l'eau et en la traitant par le charbon animal (3).

On prépare aussi quelques autres acides tanniques, tels que l'acide cachou-tannique et morin-tannique, dans un état de pureté assez grande en les extrayant au moyen de l'eau et en les faisant cristalliser à plusieurs reprises. Les autres peuvent être préparés par la méthode de Hlasiwetz, mais il s'en faut alors de beaucoup qu'ils soient purs : on précipite par l'acétate de plomb et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. On ne le trouve dans l'industrie que sous la forme de la matière première ou de son extrait.

Les applications pratiques des acides tanniques sont nombreuses, ainsi que les curieuses propriétés dont on tire parti. On les emploie dans la médecine pour leurs effets astringents et dans les industries basées sur la fermentation, comme celles du producteur de vin et du brasseur, pour leurs effets antiseptiques. La propriété qu'ils ont de former avec les sels de fer des combinaisons d'un bleu noirâtre les rend propres à la fabrication de l'encre. Enfin, ils doivent leurs usages étendus dans la teinture, à titre de mordant, et dans la tannerie, à leur propriété de former avec les matières colorantes, ainsi qu'avec certains éléments de la peau des animaux, des combinaisons difficilement solubles.

Tous les acides tanniques des diverses plantes ne possèdent nullement ces propriétés dans la même mesure. Il ne faut donc pas, dans le choix des matières premières, tenir compte uniquement de la teneur en tannin et de la valeur commerciale.

Pour les usages thérapeutiques, le tannin est aujourd'hui employé presque exclusivement dans les cas où l'on se servait autrefois de ce que l'on appelait les écorces astringentes, de leurs sucs ou de leurs extraits.

Dans la fabrication de la bière (4) et dans celle du vin (5), le tannin a acquis depuis peu

---

(1) Schiff. *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 590.

(2) Fraas. *Ergebnisse der Münchener Versuchsstationen*, 3e fascicule, p. 45 ; Feser. *Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins in Bayern*, 1862, p. 403 ; Commaille. *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 600 ; Schulze. *Dingler's Polytechniches Journal*, t. GLXXXII, p. 158 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 610 ; Rothe. *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 698 ; Barrow. *Chemical News*, t. XIX, p. 116.

(3) Pour la préparation du tannin pur, voir Lœwe, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1872, p. 365 ; Heinz. *Dingler's Polytechniches Journal*, t. CXCVII, p. 96.

(4) Voyez Brescius. *Moniteur scientifique*, t. III, p. 608 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 424 ; *idem*, t. CCII, p. 310 ; Bayer. *Bierbrauer*, 1871, nos 1 et 6.

(5) Voyez P. Wagner. *Ber. d. landwirthsch Versuchsstation*. Darmstadt, 1874 ; *Neumann's Jahresbericht*, 1874, p. 1178.

une très-grande importance. On l'emploie souvent comme succédané du houblon, duquel il possède à un haut degré la propriété clarificatrice et conservatrice.

Par le tannin on clarifie le vin bien plus rapidement que par la colle de poisson, car le tannin possède la propriété d'entraîner les particules en suspension qui troublent le liquide. Il faut notamment recourir à l'emploi du tannin quand on se trouve en présence de vins riches en albumine, tandis que les vins riches en tannin réclament l'albumine, car les effets de ces deux substances se complètent réciproquement.

Pasteur ayant observé que les maladies du vin sont produites par de petits organismes végétaux microscopiques, Parent (1), s'inspirant de ses travaux, fit en collaboration avec Nodot des recherches approfondies relatives à l'influence conservatrice du tannin sur le vin. Il trouva que le tannin entrave la multiplication des organismes végétaux. Il signala l'acide tannique extrait du raisin comme le plus convenable, car l'acide gallo-tannique communique au vin un goût particulier. L'emploi de l'acide tannique, d'après ses indications, rend complétement inutile la *pasteurisation* du vin (chauffage à 60 degrés), ainsi que le vinage ou addition d'alcool. Parent déclare que, par sa méthode, il peut non-seulement clarifier complétement le vin, le conserver, lui permettre de subir les plus longs transports, mais aussi rétablir entièrement la qualité première du vin malade.

Pour préparer de bonne encre, on emploie presque toujours des noix de galle de Chine ou d'Alep, plus rarement les (*Knopperu*), le bois de chêne, le sumac, le cachou, la racine de tormentille, le bahla, le dividivi, la gomme de Quino. Le précipité bleu noir que forme l'encre est du tannate de protoxyde et de sesquioxyde de fer combinés; on peut l'obtenir dans des solutions de sesquioxyde de fer, une partie de sesquioxyde étant réduite à l'état de protoxyde par l'acide tannique. Le mieux est d'exposer à l'action oxydante de l'air un mélange de la solution de matières tannantes, avec la solution d'un sel de sesquioxyde de fer (laquelle, lorsqu'elle est concentrée produit à elle seule un précipité blanc); peu à peu le précipité bleu noir de tannate de protoxyde et de sesquioxyde de fer se dépose. L'acide gallique qui accompagne ordinairement l'acide tannique dans la noix de galle se comporte de la même manière en présence des sels de fer. Pour foncer la couleur de l'encre on lui ajoute souvent une autre matière colorante, un extrait de bois bleu (encre à la noix de Galles et au bois bleu), ou une solution d'indigo (encre à l'alizarine). L'addition de gomme arabique, de gomme du Sénégal ou de sirop de dextrine, a pour objet de maintenir le précipité de fer en suspension.

C.-H. Viedt (2), dans un mémoire détaillé sur la préparation des encres, a indiqué les conditions les plus favorables à la fabrication de bonnes encres à l'acide tannique (voir l'article Encre dans le *Rapport officiel sur l'Exposition de Vienne*).

Les acides tanniques et surtout le tannin ont dans la teinture des applications nombreuses qu'ils doivent à leur propriété de former des combinaisons mécaniques stables avec la fibre végétale et la fibre animale, ainsi qu'avec les matières colorantes. La plupart des matières colorantes végétales ne peuvent servir dans la teinture que par l'intermédiaire de mordants. Les étoffes à teindre reçoivent d'abord le mordant, et ce n'est qu'après l'y avoir fixé qu'on les plonge dans la solution de la matière colorante. On se sert des acides tanniques, surtout pour les couleurs tirées de la garance et de la cochenille, ainsi que pour fixer les couleurs d'aniline sur le coton et sur le lin (3).

C'est dans la tannerie, l'art de transformer les peaux en cuirs, que l'on a trouvé l'application la plus importante des acides tanniques. Il est un fait : dans les temps les plus reculés les peuplades sauvages se servaient des peaux d'animaux pour s'habiller et pour parer à d'autres nécessités de la vie. Quelles méthodes employaient-elles pour conserver ces peaux?

---

(1) Parent. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 376.

(2) Viedt. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVI, p. 453 et suivantes.

(3) Voyez Kurtz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 576; Austerlitz, *Idem.*, t. CCVIII, p. 397; *Musterzeitung*, 1873, n° 8; Calvert. *Journal für praktische Chemie*, t. LXIV, p. 448; relativement à l'usage du tannin dans la photographie pour recouvrir les plaques, voyez Schultz-Sellack. *Poggendorf Annalen*, t. CXLIII, p. 171.

Nous l'ignorons absolument; cependant on peut admettre que l'emploi de certaines plantes contenant du tannin est déjà d'ancienne date. Plus que toutes les autres branches d'industrie, la tannerie a suivi des voies purement empiriques; ce n'est que tout récemment que l'on est parvenu à entrevoir la véritable nature des phénomènes qu'elle met en œuvre et à poser ainsi les bases d'une méthode de tannage rationnelle au point de vue de la science. Les corps les plus différents peuvent être employés comme matières tannantes, pourvu qu'ils soient capables d'entraver la tendance de la peau à la putréfaction, et d'empêcher les fibres de se contracter pendant la dessiccation.

On a l'habitude de désigner par le nom de *passement rouge* le tannage fait au moyen des matières végétales, par le nom de *passement blanc*, le tannage aux sels d'alumine et au chlorure de sodium, etc., et par celui de *chamoisage* le tannage effectué au moyen des graisses. Sur ces branches principales de la tannerie viennent se greffer de jour en jour de nouvelles méthodes.

La valeur relative des nombreuses matières qui servent dans la tannerie ne dépend pas seulement de leur teneur en acide tannique; cette valeur se rattache aussi à la faculté que possèdent ces matières de former avec les éléments de la peau des combinaisons mécaniques stables. Le choix des matières tannantes dépend aussi, naturellement, des circonstances locales.

En Amérique, l'écorce d'*abies canadiensis* est employée, depuis quelque temps, comme une excellente matière tannante; elle contient, d'après Nessler (1), 14.3 pour 100 d'acide tannique.

Park (2) recommande le bois de l'*algarobia glandulosa* et du *quercus virens* du Texas comme propres à cet usage; l'extrait du premier contient, selon Park, 30 pour 100 de matière tannante; celui du second, 50 pour 100.

Digeon (3) a fait breveter pour la France l'emploi des feuilles et du fruit du caroubier (*ceratonia siliqua*).

On a, pendant ces dix dernières années, établi les principes scientifiques qui servent de base à la tannerie. On croyait autrefois que le cuir était une combinaison chimique de la peau et de la matière tannante.

Les recherches de R. Knapp (4) ont ouvert une voie nouvelle et prouvé qu'il était impossible que le cuir fût une combinaison chimique. Ce chimiste est parvenu à faire du cuir sans aucune matière tannante, en chassant l'eau des pores de la peau par le chlorure de calcium et l'éther anhydre, puis à rendre à ce cuir son état primitif de peau en le laissant en contact avec de l'eau. Les essais de Knapp ont montré que, pendant le tannage, les agents spéciaux ne sont pas absorbés par la peau en quantité invariable, mais que les proportions dépendent absolument de la concentration et de la nature du dissolvant. Pénétrer dans la peau, envelopper les fibres, les recouvrir de précipité par attraction superficielle : tel est le rôle unique qui paraît assigné aux matières tannantes. Grâce à leur présence, les fibres, pendant la dessiccation de la peau, ne se raccornissent pas; la peau reste souple et flexible, elle est transformée en cuir. Le cuir n'est pas une combinaison chimique; c'est un mélange mécanique, c'est de la peau dont les fibres enveloppées par la matière tannante n'ont pu, pendant la dessiccation, se souder ensemble. Dans le passement rouge, la fibre, une fois préparée à la chaux, est imprégnée de matières tannantes; dans le passement blanc, elle est imprégnée d'un sel d'alumine, et dans la chamoiserie, elle est recouverte de graisse. Les sels de sesquioxyde de fer, les sels de sesquioxyde de chrôme et l'acide picrique agissent absolument de la même manière. Knapp ne considère la tannerie que comme un cas spécial de la teinture, et compare la différence de force avec laquelle la peau retient la matière tannante dans le

---

(1) Nessler. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIII, p. 415.

(2) Park. *Polyt. Centralbl.*, 1872, p. 1026; M. Murtrie. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIII, p. 537.

(3) Digeon. *Bull. Soc. chim.*, 1873, t. XX, p. 333.

(4) Knapp. *Natur und Wesen der Gerberei und des Leders*, München, 1858; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXLIX, p. 305 et 378.

passement rouge et dans le passement blanc avec la différence d'attraction des tissus pour les couleurs bon et mauvais teint.

Dans son second essai sur la nature du passement blanc, T.-F. Knapp (1) a étudié d'une façon spéciale l'action de l'alun et du sel de cuisine, et de ce que l'on appelle l'*apprêt.*

Parmi d'autres travaux récents sur la théorie du tannage, il faut mentionner en premier lieu le travail de M. A. Rollet (2). Ce chimiste a prouvé, par des études microscopicochimiques, que, lorsqu'on traite le tissu conjonctif par les terres alcalines, surtout par l'eau de chaux et l'eau de baryte, ainsi qu'on le fait dans la tannerie pendant le « débourrage », la nature morphologique des fibres du tissu n'est pas modifiée, mais une substance albuminoïde qui les faisait adhérer ensemble et que les acides précipitent, se dissout, et les fibres du tissu sont isolées.

Ceux de nos lecteurs qui désireraient plus de détails à ce sujet peuvent consulter les travaux de A. Muntz (3) qui, par des analyses de la peau pendant les diverses phases du tannage, a cherché de nouvelles données sur la nature des phénomènes qui ont lieu pendant le tannage. Lietzmann (4) leur fournira également des renseignements utiles.

Les recherches détaillées de A. Reimer (5) (*Studien zur wissenschaftlichen Begründung der Gerberei*) (*Études pour servir de base scientifique à la tannerie*), recherches exécutées dans le laboratoire industriel du *Collegium carolinum* à Braunschweig (Brunswick), ont contribué notablement à élucider la question. Reimer, en traitant le cuir par l'eau de chaux, l'eau de baryte ou par une solution concentrée de sel de cuisine, est parvenu à en extraire une matière qu'il appelle *coriine* et à laquelle il attribue la formule $C^{30}H^{50}N^{10}O^{15}$. Enfin, en employant l'acide, acide très-étendu, il a retiré du cuir une autre substance qu'il a appelée *fibroïne de la peau*, présentant la composition $C^{15}H^{23}N^{5}O^{6}$ et regardée par lui comme isomère avec la fibroïne que Cramer (6) a trouvée dans la soie.

Ces deux matières, dont la première s'était certainement trouvée entre les mains de Reimer, sont, d'après les essais de ce dernier, les agents du tannage. Les diverses matières tannantes les précipitent avec elles à l'état de combinaisons difficilement solubles; c'est pourquoi leur propriété agglutinative diminue au fur et à mesure que la peau se dessèche.

Ils sont solubles dans les alcalis; ils sont précipités par la solution de chlorure de sodium concentrée, ainsi que par le mélange de chlorure de sodium et d'alun, ce dernier entrant dans le précipité à l'état de sel neutre d'alumine. Les acides organiques qui se forment quand on laisse les peaux exposées à l'air accélèrent notablement la précipitation. La solution d'alun pure ne précipite pas la coriine et la fibroïne de la peau, elle n'est donc pas capable d'opérer le tannage. Les matières tannantes végétales forment aussi avec ces substances des combinaisons difficilement solubles.

Une solution de tissu conjonctif pur a absorbé 101.9 pour 100 d'acide tannique.

Une solution additionnée de 10 pour 100 d'acide (butyrique, lactique et acétique) a absorbé 1.23 pour 100 d'acide tannique.

Les essais de tannage par de l'alun de chrôme et de l'alun de fer ont conduit Reimer aux mêmes résultats que les essais faits avec de l'alun de potasse. Le tannage par les sels de fer n'est cependant pas capable de resister à l'eau. Le plus stable est celui que l'on opère en fixant le sel de fer sur la fibre, à l'état de savon de fer, selon la proposition de F.-R. Knapp.

La fibroïne de la peau, après sa combinaison avec les matières tannantes, possède la faculté de se transformer en colle, de même que quand elle est à l'état libre. Cependant l'acide tannique reste combiné avec la colle, tandis que les acides minéraux ne forment avec elle

(1) Knapp. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 311.

(2) Rollet. *Sitzungsbericht d. Wiener. Akad.*, t. XXX, p. 37.

(3) Müntz. *Ann. chim. phys.*, juillet 1870, p. 309.

(4) Lietzmann. *Die Herstellung der Leder in ihren chemischen und physikalischen Vorgængen.* Berlin, 1870.

(5) Reiner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 143, 248 et 457.

(6) Cramer. *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 76.

aucune combinaison insoluble, mais sont déjà dissous et séparés par l'eau froide, plus facilement que par l'eau bouillante.

Reimer arrive au résultat déjà annoncé par Knapp, savoir que les phénomènes qui se passent pendant le tannage de la peau animale sont complétement analogues à ceux qui se produisent pendant la coloration de la fibre animale, et que les premiers, comme les derniers, ont lieu conformément aux lois de l'attraction capillaire.

L'acide gallique $C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} (OH)^3 \\ COOH \end{matrix} \right.$ et l'acide pyrogallique $C^6H^3(OH)^3$, produits de décomposition de l'acide gallo-tannique, déjà découverts par Scheele en 1785, sont employés en grande quantité dans la photographie, en raison de leur propriété de réduire les oxydes des métaux nobles, spécialement les solutions d'argent; on s'en sert pour développer l'image. Actuellement l'acide pyrogallique est employé presque exclusivement à cet effet, et il est préparé sur une grande échelle, la préparation de l'acide gallique servant principalement d'intermédiaire à la préparation de l'acide pyrogallique.

L'acide gallique, dont les relations avec le tannin ont été complétement élucidées par les travaux de H. Schipp, déjà cités, et dont Lautemann (1) a établi la constitution en en opérant la synthèse au moyen de l'acide biiodosalicylique $C^6H^2I^2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \right.$ traité par l'alcali caustique, se trouve tout formé à côté de l'acide tannique dans beaucoup de plantes; notamment dans la noix de galle, dans le dividivi (fruit du *cœsalpinia coriaria*), dans le thé, etc.

Selon Stenhouse (2), on peut l'extraire de ces plantes par ébullition avec l'eau et le séparer de l'acide qui l'accompagne, en précipitant ce dernier par la solution de colle, et en retenant le tannate de chaux sur le filtre.

La matière première la plus convenable à sa préparation est l'acide galiotannique. Ce dernier se transforme rapidement en acide gallique quand on fait réagir sur lui les alcalis ou les acides, ou bien encore quand on a recours aux ferments contenus dans les noix de galle.

Le procédé découvert par Scheele, et plus tard perfectionné par Braconnot (3), consistait à abandonner à elles-mêmes pendant six semaines, à une température de 20 ou 28 degrés, dans un vase ouvert, des noix de galle concassées, en humectant à plusieurs reprises avec de l'eau, puis à faire bouillir la masse avec le même liquide, et à laisser cristalliser la dissolution.

Wittstein (4), opérant d'après le même principe, a retiré de noix de galle de la Chine 50 pour 100 d'acide gallique.

100 livres de noix de galle de Turquie ont fourni à Steer (5) 24 livres d'acide gallique. Selon Liebig (6), on prépare plus rapidement l'acide gallique en faisant bouillir, soit l'extrait de noix de galle, soit l'acide gallotannique avec la lessive de soude ou avec l'acide sulfurique étendu.

L'acide gallique, qui ne possède pas les propriétés précieuses du tannin, sert principalement à préparer l'acide pyrogallique.

Pelouze est le premier qui ait reconnu exactement les rapports de l'acide pyrogallique avec l'acide gallique; il se forme de l'acide pyrogallique en même temps que de l'acide carbonique quand on chauffe l'acide gallique à 200 degrés.

$$C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^6O^3$$

On peut le retirer directement par distillation de l'extrait de noix de galle brut. D'après

(1) Lautemann. *Ann. Chem.* t. CXX, p. 299.
(2) Stenhouse. *Ann. Chem.*, t. XLV, p. 9.
(3) Braconnot. *Ann. chim. phys.*, t. IX, p. 181.
(4) Wittstein. *Vierteljahrsschr. prakt. Pharm.*, t. II, p. 72.
(5) Steer. *Wien. Akad. Ber.*, t. XII, p, 249.
(6) Büchner. *Ann. Chem.*, t. LIII, p. 180; voyez aussi Horsley. *Dingler's Polytechnisches Journal* t. CXLVI, p. 435.

Stenhouse (1), on distille l'extrait de noix de galle desséché et pulvérisé dans un vase de fer recouvert d'un chapeau de papier ; Stenhouse a obtenu ainsi 15 pour 100 d'acide pyrogallique. H. Grüneberg (2) a récolté de cette manière 4 pour 100 d'acide pirogallique provenant de l'extrait de la noix de galle chinoise.

Liebig (3) a indiqué le procédé suivant pour la préparation de l'acide pyrogallique : Dans une cornue tubulée, on introduit de l'acide gallique desséché, on chauffe entre 210 et 220 degrés, et l'on fait passer un courant d'acide carbonique ; on recueille ainsi de 30 à 32 pour 100 de l'acide gallique employé.

Récemment V. de Luynes et G. Espérandieu (4) ont décrit un procédé de préparation de l'acide pyrogallique en grand. Ce procédé fournit à peu près le rendement théorique. Dans un digesteur de Papin en bronze, on chauffe une demi-heure entre 200 et 210 degrés de l'acide gallique avec 2 ou 3 fois son poids d'eau ; après refroidissement, on fait bouillir la solution avec du noir animal, on filtre, on évapore et on abandonne à la cristallisation ; on distille alors l'acide pyrogallique, et l'on obtient tout à fait blanc.

Les propriétés chimiques caractéristiques de l'acide pyrogallique lui ont valu ses nombreux emplois tant scientifiques que pratiques. L'absorption que, en solution alcaline, il exerce sur l'oxygène de l'air est la base de la méthode bien connue que Liebig (5) a inaugurée pour le dosage de l'oxygène dans l'air atmosphérique.

Les effets fortement réducteurs que cet acide exerce sur les sels d'or et d'argent expliquent son emploi général dans la photographie ainsi que dans la galvanoplastie. Pour ces derniers usages, on rend les surfaces fortement conductrices, en y précipitant au moyen de l'acide pyrogallique une mince pellicule d'argent métallique.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

SUR L'ANALYSE DES GAZ PYROGÉNÉS

Par M. A. Berthelot.

« 1. A l'occasion de mes derniers travaux sur le gaz de l'éclairage parisien et sur le rôle de la benzine, envisagée comme principal carbure éclairant de ce gaz, diverses personnes m'ont demandé des explications sur les procédés d'analyse que j'emploie dans l'étude des gaz hydrocarbonés. Ces procédés reposent sur l'emploi de quelques réactifs simples, tels que le brome, l'acide sulfurique bouilli et l'acide nitrique fumant. J'ai proposé et réalisé, il y a vingt ans, l'application à l'analyse gazeuse des deux premiers agents, brome et acide sulfurique bouilli (6), c'est-à-dire concentré au maximum par ébullition, et ils m'ont rendu les plus grands services dans les nombreuses analyses de gaz que renferment mes premières recherches sur la synthèse des carbures d'hydrogène (7).

« 2. Jusqu'alors on avait employé seulement le chlore et l'acide sulfurique fumant dans ce genre d'essais. Mais le chlore ne se prête pas à des déterminations analytiques, parce que ses réactions ne sont pas nettes et qu'il décompose l'eau, en même temps que le carbure d'hydrogène, en formant de l'oxyde de carbone.

» Aussi l'emploi du brome, qui ne donne pas lieu à ces complications, s'est-il répandu, depuis 1857, dans les laboratoires d'analyse.

« 3. L'acide sulfurique bouilli doit être employé sur le mercure. Il se prête également à

---

(1) Stenhouse. *Ann. Chem.*, t. XLV, p. 1.

(2) Grüneberg. *Journal für praktische Chemie*, t. LX, p. 479.

(3) Liebig. *Ann. Chem.*, t. CI, p. 47.

(4) De Luynes et Espérandieu. *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 487 ; *Ann. Chem.*, t. CXXXVIII, p. 60.

(5) Liebig. *Ann. Chem.*, t. LXXVII, p. 107.

(6) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LI, p. 67, 1857.

(7) Même Recueil, 3e série, t. LIII, p. 164 et suivantes.

des applications analytiques plus variées que l'acide sulfurique fumant, seul absorbant des carbures qui figure dans les *Méthodes gazométriques* de M. Bunsen. En effet, l'acide sulfurique fumant absorbe les mêmes carbures que le brome ; tandis que l'acide bouilli n'agit pas sur la benzine, et réagit sur l'éthylène et l'acétylène avec assez de lenteur pour les séparer de leurs homologues plus condensés. Il ne produit d'acide sulfureux qu'avec plus de difficulté.

» 4. A ces réactifs, j'ai proposé récemment d'ajouter l'acide nitrique fumant, employé sur l'eau, au moyen de certains artifices. Cet agent est éminemment propre à déceler et à doser approximativement la benzine. Il peut être employé du premier coup (après absorption de l'acide carbonique), si l'on a affaire à des gaz ne renfermant que des traces de carbures absorbables par l'acide sulfurique bouilli : ce qui est le cas du gaz de l'éclairage parisien. Quelques centièmes d'éthylène et même d'acétylène ne sont pas un obstacle à l'emploi immédiat de l'acide nitrique fumant, du moins dans les proportions et les conditions décrites (1), conditions où l'acide ne se trouve en contact avec les gaz que pendant un temps fort court, à basse température, et où il est affaibli par son mélange avec l'eau, restée adhérente aux parois du flacon dans lequel on opère. Mais il faudrait procéder avec plus de méthode, si l'on avait affaire à des gaz riches en carbures éthyléniques ou acétyléniques condensés, gaz que l'acide nitrique pourrait oxyder; tels sont les gaz obtenus par la distillation du cannel-coal ou des boghead, produits qui n'ont pas été ramenés par l'action prolongée d'une température rouge à la composition générale vers laquelle tendent les équilibres pyrogénés.

Les renseignements qui m'ont été demandés de plusieurs côtés me font penser qu'il ne sera pas inutile de dire comment je procède dans les cas de ce genre, où la plupart des gaz carbonés se trouvent présents dans le mélange.

I. — Composés accessoires

1° et 2° *Acide carbonique et hydrogène sulfuré.* — On les absorbe par la potasse en bloc, ou bien successivement, par le sulfate de cuivre et par la potasse, suivant des procédés connus.

3° On dose alors l'*oxygène*, s'il y a lieu, par le pyrogallate de potasse ou par le phosphore.

4° La *vapeur d'eau* est enlevée au gaz primitif au moyen du chlorure de calcium fondu.

5° La vapeur du *sulfure de carbone*, présente au sein de la plupart des gaz d'éclairage en petite quantité (2), apporte dans les analyses par combustion une perturbation dont on n'a presque jamais tenu compte. On la sépare aisément au moyen d'un fragment de potasse solide, trempé un instant dans l'alcool. La vapeur d'alcool (s'il en reste) doit être enlevée ensuite par le contact prolongé du gaz avec un fragment de chlorure de calcium fondu.

6° L'*azote* se trouve comme résidu, après une analyse par combustion.

Les six gaz en vapeurs précédents étant séparés ou évalués, je ne m'occuperai plus que des composés hydrocarbonés.

II. — Composés hydrocarbonés

1° *Carbures éthyléniques et acétyléniques renfermant plus de 4 équivalents de carbone.* — Le gaz sec, privé d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré, d'oxygène, de sulfure de carbone et de vapeur d'eau, est traité, sur le mercure, par un vingtième de son volume d'acide sulfurique bouilli : ce qui absorbe ou condense les carbures éthyléniques et acétyléniques. Ceux qui renferment plus de 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire le propylène, C^6H^6, l'allylène, C^6H^4, le butylène, C^8H^8, le crotonylène, C^8H^6, le diacétylène, C^8H^4, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, le valérylène, $C^{10}H^8$, l'hexylène, $C^{12}H^{12}$...., sont immédiatement séparés du mélange gazeux, soit à l'état de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVI, p. 105.

(2) L'oxysulfure de carbone accompagne probablement le sulfure; mais il est également absorbé par la potasse alcoolique.

combinaison éthérosulfurique, soit à l'état de polymère (quelque peu de l'acétylène est aussi modifié). Au bout d'une minute d'agitation, on mesure la diminution de volume. Il est nécessaire de vérifier si le gaz (transvasé dans une autre éprouvette) ne contient pas d'acide sulfureux : ce qui peut arriver avec un gaz très-riche en carbures de cette espèce; dans ce cas, on absorbe l'acide sulfureux par la potasse solide, légèrement humectée.

Si l'on désirait connaître la composition moyenne des gaz absorbés par l'acide sulfurique bouilli, on ferait l'analyse par combustion du mélange gazeux, avant et après cette réaction. La différence entre les deux systèmes d'équations eudiométriques donne la composition du gaz absorbé (1).

Quant à leur composition qualitative, elle ne peut être étudiée que sur des masses considérables et en employant un système d'épreuves analogues à celles que j'ai décrites dans mon Mémoire sur le gaz d'éclairage (2).

2° *Éthylène et acétylène.* — On reprend le gaz, traité pendant une minute seulement par l'acide sulfurique bouilli, et on l'introduit dans un petit flacon sec et bouché à l'émeri avec un dixième de son volume d'acide sulfurique bouilli : on agite le tout d'une manière incessante et énergique pendant trois quarts d'heure. Au bout de ce temps l'éthylène et l'acétylène ont disparu. On mesure le résidu.

L'existence de l'acétylène doit être vérifiée à l'avance, par une épreuve spéciale. La proportion relative peut en être évaluée approximativement par l'emploi méthodique du chlorure cuivreux ammoniacal, comme je l'ai dit ailleurs (3).

Comme contrôle, on peut faire l'analyse par combustion du gaz, avant et après l'absorption des deux gaz précédents, et retrancher le second système d'équations eudiométriques du premier.

3° *Benzine et analogues.* — Tous les carbures éthyléniques et acétyléniques étant ainsi éliminés, je transporte mon gaz sur l'eau; je le mesure, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau, et je fais agir sur lui l'acide nitrique fumant, dans les conditions que j'ai décrites : on connaît ainsi la proportion de la benzine.

Comme contrôle de ces divers essais on fait agir le brome sur un échantillon du gaz (privé de CO^2 et de HS); l'absorption qu'il produit au bout d'un temps suffisant (4) doit être la somme de celles relatives aux carbures éthyléniques, acétyléniques, à la benzine et au sulfure de carbone.

4° *Oxyde de carbone.* — Le résidu final de la réaction prolongée de l'acide sulfurique ou du brome est traité par le chlorure cuivreux acide, à deux reprises successives, en employant chaque fois un volume du réactif liquide égal à la moitié du volume du gaz : ce qui dissout la totalité de l'oxyde de carbone, ou, plus exactement, ce qui n'en laisse pas dans le gaz une dose supérieure à la centième partie de la proportion primitive. On sépare le résidu gazeux avec la pipette à gaz; on le prive de vapeur chlorhydrique et d'eau par la potasse solide, et on le mesure de nouveau : on a ainsi le volume de l'oxyde de carbone.

5° On analyse le résidu par combustion : ce qui donne le rapport des deux éléments dans un mélange d'*hydrogène et de carbures forméniques*, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Si l'on se proposait de distinguer les uns des autres les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, il faudrait recourir à l'emploi méthodique des dissolvants, suivant les règles que j'ai tracées ailleurs (5). Mais ce procédé n'est applibable qu'aux gaz très-riches en carbures forméniques et dont on possède une grande quantité.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LI, p. 62 et 76.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* t. LXXXII, p. 927.

(3) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. IX, p. 440.

(4) Je rappellerai que l'absorption de la vapeur de benzine n'est pas instantanée, et que celle de l'acétylène n'est pas toujours immédiate.

(5) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XX, p. 418.

Une remarque essentielle trouve ici sa place. Le mélange gazeux peut renfermer les vapeurs de divers carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, $C^{2n}H^{2n}$, benzine, etc.; mais *il ne doit pas être saturé* par aucune d'elles, *ni susceptible de le devenir* après la diminution de volume produite par un réactif absorbant. Autrement l'action des absorbants déterminerait la condensation partielle de la vapeur hydrocarbonée, ce qui troublerait les résultats.

Cette condition, indispensable pour la rectitude des analyses, sera remplie, en général, quand le gaz analysé aura été soumis à une compression préalable, ou bien à un refroidissement; ou bien encore lorsqu'il aura subi pendant quelque temps l'action des goudrons ou autres liquides peu volatils, capables de diminuer la tension des hydrocarbures très volatils.

NOUVELLE

MÉTHODE DE DOSAGE DE L'ANTHRACÈNE BRUT DANS L'ANTHRACÈNE PUR

Par MM. MEISTER, LUCIUS et BRUNING.

Extrait du journal *Zeitschrift für analytische Chemie*, de Fresenius, 16e année (1877), 1er fascicule.

Les observations que nous avons rassemblées au cours de ces dernières années au sujet de la méthode d'analyse de l'anthracène que nous avons publiée autrefois, nous ont conduit à la rendre plus précise en la modifiant comme il suit :

Dans un petit matras digesteur à reflux de 500 centimètres cubes, on arrose un gramme de l'anthracène à analyser avec 43 centimètres cubes d'acide acétique glacial, et on chauffe à l'ébullition.

On maintient cette température, et l'on verse goutte à goutte dans la solution d'anthracène, une dissolution de 15 grammes d'acide chromique dans 10 centimètres cubes d'acide acétique glacial et de 10 centimètres cubes d'eau.

On continue, pendant deux heures, à ajouter la solution d'acide chromique; et lorsque cette opération est terminée, il faut chauffer le liquide encore pendant deux autres heures : l'oxydation prend donc en tout quatre heures.

On abandonne le contenu du matras au repos pendant douze heures; on l'additionne ensuite de 400 centimètres cubes d'eau froide (1), et on laisse reposer de nouveau pendant trois heures.

L'anthraquinone séparée est alors rassemblée sur un filtre où on la lave d'abord avec de l'eau pure, puis avec de l'eau bouillante faiblement alcaline, et, enfin, avec de l'eau chaude pure.

A l'aide d'une pissette, on fait tomber le contenu du filtre dans une petite capsule de porcelaine, et on l'y dessèche à 100° centigrades.

L'anthraquinone desséchée est arrosée dans la même capsule avec 10 fois son poids d'acide sulfurique fumant à 68° Baumé et chauffée avec cet acide, au bain-marie, pendant dix minutes.

La solution d'anthraquinone ainsi obtenue est versée dans une capsule plate et abandonnée pendant douze heures en un lieu humide où elle absorbe de l'eau.

Au bout de ce temps, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau froide au contenu de la capsule, on rassemble sur un filtre l'anthraquinone séparée, et on lave, comme plus haut, d'abord avec de l'eau pure, puis avec de l'eau alcaline bouillante, et, enfin, de nouveau avec de l'eau chaude pure.

L'anthraquinone lavée est projetée dans une capsule, à l'aide du jet de la pissette; elle est bien desséchée à 400° centigrades et pesée.

---

(1) Par l'addition d'une quantité d'eau supérieure à celle dont on se servait, à ce moment, dans le procédé primitif, on détermine la séparation complète de l'anthraquinone, de sorte qu'il n'y a pas lieu de faire la correction à laquelle on avait recours autrefois.

On chauffe ensuite la capsule jusqu'à ce que l'anthraquinone soit complétement volatilisée; et l'on pèse une seconde fois la capsule avec la cendre et le peu de charbon qui restent.

La différence entre les deux pesées donne le poids de l'anthraquinone, d'où l'on remonte, par les calculs connus, au poids l'anthracène transformée en anthraquinone.

Hœchst-sur-le-Main, octobre 1876.

DE LA MATIÈRE COLORANTE DU TOURNESOL

Par M. V. Wartha (1).

Personne, jusqu'à ce jour, n'a, je crois, fait observer que la matière colorante bleu sombre, indifférente vis-à-vis des acides, citée si souvent comme accompagnant le tournesol, n'est autre chose que de l'indigo (2). Cet indigo a-t-il été ajouté à dessein? A-t-on voulu rehausser par sa coloration bleu sombre la qualité des cubes de tournesol? Ou bien, pendant la fermentation des lichens employés comme sources de matières colorantes, l'urine que l'on ajoute et qui contient de l'indican donne-t-elle naissance à de l'indigo? Autant de questions à étudier; quant à moi, la quantité de l'indigo qui se trouve dans le tournesol me porte à admettre qu'il a été ajouté à dessein.

Quand on traite le tournesol commercial dans un grand matras avec de l'esprit de vin ordinaire et qu'on agite vivement, on obtient un liquide trouble, d'un violet bleu, qui dépose à l'ébullition une fine poussière d'indigo; une matière colorante d'un beau rouge (pour beaucoup d'espèces de tournesol elle présente une fluorescence verte), et indifférente aux acides reste en solution. Les cubes de tournesol qui demeurent après ce traitement sont arrosés avec de l'eau distillée et abandonnés pendant au moins vingt-quatre heures, après lesquelles on décante la solution fortement colorée et on l'évapore au bain-marie. La matière colorante extractive qui reste est traitée à plusieurs reprises avec de l'alcool absolu contenant un peu d'acide acétique et soumise à une évaporation ultérieure par laquelle on élimine l'eau assez complétement pour que le résidu sec et cassant se laisse pulvériser. La poudre brune ainsi obtenue est traitée alors avec de l'alcool absolu contenant de l'acide acétique; on enlève ainsi de grandes quantités d'une matière colorante rouge écarlate, tout à fait semblable à l'orcéine, qui, sous l'influence de l'ammoniaque ne devient pas bleue, mais rouge pourpre. Par ce traitement, qui laisse comme résidu la matière colorante du tournesol, celle-ci devient si sensible que l'on peut avec elle titrer aussi exactement qu'avec la teinture de cochenille les carbonates alcalins-terreux contenus dans l'eau de puits, ce que l'on ne pouvait faire avec la teinture de tournesol, produite par le procédé usité jusqu'à ce jour. La matière colorante rouge brun insoluble dans l'alcool absolu additionné d'acide acétique est alors dissoute dans l'eau, filtrée, évaporée à siccité au bain-marie et, enfin, débarrassée de toute trace d'acide acétique par plusieurs arrosages avec de l'alcool absolu pur et évaporations consécutives. Le corps cassant, facile à réduire en une poudre brune, que l'on obtient ainsi est la matière colorante du tournesol; soluble dans l'eau, elle lui communique une coloration brun rosé; elle possède une très-grande sensibilité. En employant de grandes quantités d'alcool absolu, on obtient encore plus facilement la matière colorante si sensible du tournesol : on précipite avec un grand excès d'alcool la première solution aqueuse, après acidulation par l'acide acétique, on rasssemble le précipité floconneux, on le lave avec de l'alcool, on le reprend par l'eau ,et pour le reste, on procède comme il a été indiqué pour la première méthode de préparation. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, n° 3.)

---

(1) L'analyse qualitative du même auteur, traduite par M. Ch. Baye, ne tardera pas à être publiée. L'auteur introduit dans la pratique de l'analyse les réactions produites par Bunsen dans la flamme du brûleur qui porte le nom de ce dernier chimiste.

(2) Il est à peine nécessaire de faire observer que la manière la plus simple de se convaincre de la présence de l'indigo dans le tournesol, est d'en chauffer avec précaution 2-3 petits cubes dans un tube d'essai On voit alors apparaître les vapeurs violettes caractéristiques et le sublimé bleu sombre d'indigo.

RENSEIGNEMENTS

Champ d'expériences de Vincennes.

CONFÉRENCES AGRICOLES DU DIMANCHE.

M. Georges Ville, professeur-administrateur au Muséum d'histoire naturelle, consacrera, cette année, au champ d'expériences de Vincennes, huit conférences à l'exposition des applications les plus récentes de la science aux intérêts agricoles.

Ces conférences du dimanche auront lieu à partir du dimanche 27 mai, dans l'ordre suivant :

1er	dimanche,	27 mai,	5e	dimanche,	24 juin,
2e	—	3 juin,	6e	—	1 juillet,
3e	—	10 juin,	7e	—	8 juillet,
4e	—	17 juin,	8e	—	15 juillet.

A 2 heures très-précises.

Le champ d'expériences de Vincennes est situé à l'extrémité de l'avenue la Tourelle, près la redoute de Gravelle.

On peut s'y rendre par le chemin de fer de la Bastille (stations de Vincennes et de Joinville-le-Pont.) La station de Joinville est la plus rapprochée. On se rend au champ d'expériences à travers la prairie de l'ancien hippodrome.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Anthracen, its constitution, properties, manufacture and derivatives, including artificial alizarin, anthrapurpurin, etc., witht heir applications in dyeing and printing (L'anthracène, sa constitution, ses propriétés, sa fabrication et ses dérivés, comprenant l'alizarine artificielle, l'anthrapurpurine, etc., avec leurs applications à la teinture et à l'impression); par M. G. Auerbach. Ouvrage traduit de l'allemand en anglais, par M. W. Crookes. F. H. S. London, Longmans, Green, and Co. 1877.

Cet ouvrage est une monographie des plus complètes de l'anthracène et de ses dérivés. Publiée pour la première fois en allemand, il y a quatre ans, cette monographie vient d'être traduite en anglais par M. Crookes sur un manuscrit revu par l'auteur et mis par lui au niveau de la science. L'histoire de l'anthracène, ses propriétés, sa préparation à l'aide des produits de la distillation du goudron, son essai commercial, ses différents dérivés, et principalement l'alizarine naturelle et artificielle, tous ces points sont traités d'une façon à la fois succincte et complète dans cet ouvrage, auquel on trouverait à peine à ajouter quelques détails résultant de publications toutes récentes. Une bibliographie détaillée de chacun des corps traités est placée à la fin du livre et vient ajouter encore à sa valeur, et nous sommes persuadé qu'il sera consulté avec fruit par tous ceux qui s'intéressent à l'importante question de l'anthracène et auxquels, en même temps, la langue anglaise est familière.

Librairie E. Lacroix, rue des Saints-Pères, 54.

De la construction des tours blindés. — Etudes par M. Joseph Kunka, capitaine du génie autrichien; traduit pour les *Annales du génie civil*, par M. E. Lacroix. — 1 vol. gr. in-8o de 52 pages, avec 39 figures dans le texte et 4 planches. — Prix : 4 francs. — Tirage à part des *Annales*, à 50 exemplaires seulement.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

76509 Paris. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

427e Livraison. JUILLET Année 1877

Avis aux Abonnés.

Ceux de nos abonnés de la province, qui n'ont pas acquitté le montant de leur abonnement de 20 francs pour 1877, sont prévenus que l'on fera recevoir chez eux, à partir du 30 juin, une traite de 21 francs dont 1 franc pour frais d'encaissement (*Voir l'avis de notre dernier numéro*). Dr QUESNEVILLE.

SOMMAIRE

Pages.

Discussion entre MM. Wurtz, Sainte-Claire Deville et Berthelot sur la théorie atomique 659

Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère, par M. Wurtz. p. 659. — Sur la loi des volumes de Gay-Lussac; par H. Sainte-Claire Deville, p. 661. — Réponse de M. Wurtz à M. Deville, p. 663. — Réponse à la Note de M. Wurtz, relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique; par M. Berthelot, p. 667. — Sur la notation atomique. Réponse à M. Berthelot; par M. Ad. Wurtz, p. 671. — Atomes et équivalents, réponse à M. Wurtz; par M. Berthelot, p. 674. — Intervention de M. Fizeau, p. 677. — Réponse à M. Fizeau; par M. Berthelot, p. 678.

Rapport sur un projet de mer intérieure présenté par M. Roudaire. — Rapport de M. Favée 678

Observations de M. d'Abbadie sur une addition faite après coup par M. Dumas à ce rapport. — M. Yvon Villarceau. — Lesseps. — Favé. — Réponse de M. Dumas. 682

De l'emploi de l'oxygène à haute tension, comme procédé d'investigation physiologique : des venins et des virus; par M. P. Bert 684

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting sur la décomposition de l'essence de térébenthine par une forte chaleur; par G. Schultz. — Sur la chrysoidine, nouvelle matière colorante orange; par Otto N. Witt. — Sur quelques dérivés azoïques amidés, de la série du toluène; par R. Nietzky. — Sur la paradiamidotoluol et la toluquinone; par le même. — Sur l'action des amines sur les corps amidoazoïques; par Otto N. Witt 686

Recherches sur les amines aromatiques; par MM. Noelting et I. Boas Boasson 693

Contribution à la connaissance des écorces de quinquina. — De la couscomine et de l'aricine; par M. O. Hesse 695

Pages.

Sur l'oxydation partielle des huiles essentielles (4e partie); par Ch. T. Kingzett....... 709

Sur les désinfectants antiseptiques; par M. Kingzett....... 715

Académie des sciences....... 725

Séance du 21 mai. — Observations méridiennes de petites planètes; par M. Leverrier. — Réserves de M. Dumas au Rapport sur une mer intérieure en Algérie. — De l'emploi des disques relatifs pour l'étude des sensations colorées; par M. A. Rosenstiehl. — Décomposition du chlorhydrate de triméthylamine par la chaleur; par M. Camille Vincent. — Sur une maladie connue au Sénégal sous le nom de *nélavan;* par le docteur Déclat. — Sur les azotates de bismuth; par M. Yvon. — Des caractères anatomiques du sang chez le nouveau-né; par M. G. Hayem. — Sur un procédé propre à l'évaluation de l'alcool dans les liquides; par M. G. Fleury, etc..... 725

Séance du 28 mai. — Critique expérimentale sur la fonction glycogénésique du foie; par M. Cl. Bernard. — Critique de l'ouvrage de M. Yvon-Villarceau : *Nouvelle navigation;* par M. Mouchez. — Recherches statistiques sur la Sologne; par M. Coste. — Procédé de M. A. Baudrimont pour reconnaître la fuchsine dans le vin, etc.... 728

Séance du 4 juin. — Réponse de M. Yvon-Villarceau à M. Mouchez. — Sur les stries parallèles observées sur la variété de diamant *carbonado;* par M. Daubrée. — Nouvel envoi de carcasses du Japon. — Sur quelques séléniures et tellurures métalliques; par M. J. Margottet. — Étude sur les oxydes de fer; par M. Moissan. — Sur la préparation et la composition de l'émétine; par MM. Lefort et Wurtz. — Réclamation de M. A. Ditte sur le dernier travail de M. Yvon. — Recherche de l'acide salicylique dans les vins et l'urine; par M. Ed. Robinet. — Observations relatives aux expériences de M. P. Bert et aux observations de M. Bouley au sujet de la maladie charbonneuse; par M. C. Davaine. — Expériences de M. V. Feltz sur la non existence de virus liquides ou solides en dehors des ferments organisés. — Résultat des explorations géologiques faites en 1875 et 1376 pour les études du chemin de fer sous-marin entre la France et l'Angleterre; par MM. Potier et de Lapparent. — Dosages de l'ammoniaque contenue dans l'air et les eaux météoriques de Montsouris; par M. A. Lévy. — M. Descloizeaux présente plusieurs brochures de savants étrangers, etc....... 729

Séance du 11 juin. — Réponse à une note de M. Deville et addition à sa réponse à M. Berthelot. — Deuxième Note relative à la *Nouvelle navigation;* par M. Mouchez. M. Naudin écrit une lettre à M. Daubrée, à propos de la mer intérieure du Sahara algérien, — Le rapport de M. Lavalley, au sujet du tunnel sous la Manche. — Une lettre de Gauss envoyée par M. Gauthier-Villars. — Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc; par MM. Friedel et Crafts. — Production spontanée du protoxyde de fer; par M. Terreil. — Variation du diamètre des globules rouges du sang; par M. L. Périer....... 734

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)....... 737

L'industrie de l'amidon; par le docteur C. Scheibler. — L'acide acétique; par le docteur Kræmer, à Berlin....... 737

Sténochromie. — Nouveau procédé pour imprimer plusieurs couleurs à la fois; par M. Meyerstein....... 758

Sur le dosage rapide de la potasse et de la soude; par M. Ferdinand Jean....... 765

Sur un appareil utilisable pour les évaporations; par le même .. 766

Sur une céruse jaunissant les huiles; par le même....... 766

Sur la préparation de l'acide perchlorique; par M. Ad. Perrey...... 767

Action de quelques alcools monoatomiques sodés sur le camphre bromé; par M. Silva....... 767

DISCUSSION

ENTRE MM. WURTZ, SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET BERTHELOT

(SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES 7, 21, 28 MAI ET 4 JUIN 1877)

Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère.

Par M. A. WURTZ (1).

« *Des volumes égaux des gaz ou des vapeurs* (non décomposées) *renferment un même nombre de molécules.* Tel est l'énoncé de la loi à laquelle le chimiste italien, Amedeo Avogadro a attaché son nom, et que notre Ampère a formulée, de son côté, un peu plus tard, Elle est un développement des lois de Gay-Lussac sur les combinaisons des gaz entre eux, et est généralement envisagée aujourd'hui comme une proposition fondamentale en chimie. L'espace qui est occupé par 2 volumes d'hydrogène, lesquels représentent 2 atomes, est aussi occupé par 2 atomes d'oxygène, d'azote, de chlore, de brome, d'iode, par 4 atomes de phosphore, par 4 atomes d'arsenic, par 1 atome de mercure, de cadmium, par 1 molécule d'eau, d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène sélénié, d'ammoniaque, d'hydrogène phosphoré, d'hydrogène arsénié, de gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, de gaz sulfureux, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, par 1 molécule des chlorures, bromures des métalloïdes et des métaux ; enfin, par les molécules d'innombrables composés organiques, pourvu que tous ces composés, minéraux ou organiques, soient volatils sans décomposition. Les rapports qui existent entre leurs grandeurs moléculaires sont alors donnés par leurs densités de vapeur, et on les exprime très-simplement en disant que les molécules de tous ces composés volatils occupent 2 volumes si 1 molécule d'hydrogène H^2 occupe 2 volumes. Les grandeurs moléculaires ainsi déterminées sont exprimées par des formules (2) répondant à 2 volumes de vapeur dans la notation aujourd'hui adoptée dans tous les pays de l'Europe.

M. H. Sainte-Claire Deville a élevé récemment quelques objections contre la loi d'Avogadro que nous venons d'énoncer (3). Il l'a qualifiée « d'hypothèse pure et simple, minée par les faits, les raisonnements de toute sorte. » Il commence par faire remarquer que l'attention des chimistes a été portée « exclusivement » sur les matières *organiques* représentant 4 volumes de vapeur, c'est-à-dire 2 volumes dans la notation atomique. Est-ce que les composés que j'ai énumérés plus haut, et dont j'aurais pu augmenter la liste, sont des composés organiques? Il est vrai que la loi dont il s'agit s'appuie principalement sur les densités de vapeur des substances organiques. Il y a une bonne raison pour cela : ces corps-là constituent l'immense majorité des combinaisons volatiles. Il n'est donc pas permis de soutenir que la loi dont il s'agit est une pure hypothèse; elle repose en réalité sur un nombre très-considérable de faits, et tous ceux qu'on a essayé de lui opposer, à titres d'exceptions, peuvent recevoir une interprétation très-simple qui les fait rentrer dans la règle. Ne doit-il pas arriver, en effet, que parmi tant de substances formées directement par l'union d'éléments possédant l'un pour l'autre une affinité médiocre ou faible, attestée par un médiocre ou par un faible dégagement de chaleur, quelques-unes se décomposent ou se dissocient par suite d'une réaction inverse

(1) Séance du 7 mai.

(2) Les formules moléculaires des corps volatils simples ou composés qu'on vient d'énumérer sont les suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} H^2,\ O^2,\ Az^2,\ Cl^2,\ Br^2,\ I^2,\ Ph^4,\ As^4,\ Hg,\ Cd; \\ H^2O,\ H^2S,\ H^2Se,\ HCl,\ HBr,\ HI,\ H^3Az,\ H^3P,\ H^3As,\ SO^2,\ SO^3,\ CO,\ CO^2,\ CH^4, \\ PCl^3,\ AsCl^3,\ SbCl^3,\ BoCl^3,\ SiCl^4,\ CH^4,\ CCl^4,\ CHCl^3,\ etc.,\ etc. \end{array}\right\} = 2\ vol.$$

(3) Voir *Moniteur scientifique*, mai 1876, p. 553.

de celle qui leur a donné naissance, lorsqu'on réduit ces substances en vapeur? Elles se dissocieront toutes les fois que la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de leur fournir pour les réduire en vapeur sera supérieure à celle qu'ils ont dégagée en s'unissant. Il en est ainsi dans le cas des exceptions mentionnées plus haut, perchlorure de phosphore, sel ammoniac, calomel, chlorhydrate et bromhydrate d'amylène, etc. Cela a été démontré par M. Marignac pour le chlorhydrate d'ammoniaque. D'un autre côté, j'ai montré que le bromhydrate d'amylène, qui forme 2 volumes de vapeur à partir de son point d'ébullition jusqu'à 75 degrés au-dessus, en forme 4 lorsqu'on le chauffe assez pour le dissocier entièrement. De même, la combinaison de chloral et d'eau n'est pas assez stable pour pouvoir se réduire en vapeur sans se dissocier, même à de basses températures (Naumann). Il en ainsi certainement pour l'hydrate de bromal qui se décompose par la distillation en bromal anhydre et en eau (1). En ce qui concerne l'hydrate de chloral, M. Sainte-Claire Deville rappelle les expériences exactes de M. Dumas « qui a trouvé, dit-il, cette vapeur composée de 4 volumes de chloral et de 4 volumes de vapeur d'eau sans condensation, en conformité avec la grande loi de Gay-Lussac ». De quelle loi de Gay-Lussac M. Deville veut-il parler ici? Sans doute de cette proposition, qui est abritée sous le nom illustre de Gay-Lussac, et qui consiste à dire que, lorsque deux gaz se combinent à volumes égaux, la combinaison a lieu sans condensation. Cela est vrai dans le cas du bioxyde d'azote, des gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique; cela est inexact dans d'autres cas. Ne sait-on pas que les gaz oxyde de carbone, éthylène, propylène, etc., se combinent au chlore, au brome, à volumes égaux et avec condensation à la moitié, et qu'il en est de même pour les combinaisons du gaz oléfiant avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique? Ainsi cinq cas pour la loi et au moins neuf contre. Voilà une loi qui se tient debout! Mais je passe.

Notre éminent confrère a pris occasion d'un travail de L. Troost pour diriger une attaque en règle contre la loi d'Avogadro et d'Ampère. M. Troost a publié, en effet, une expérience qui prouverait, selon lui, que la vapeur de l'hydrate de chloral n'est pas dissociée. Son idée est ingénieuse; il a exposé dans la vapeur de chloral, soumise à une température et une pression données, un sel hydraté, l'oxalate neutre de potassium, dans des conditions telles que la tension de dissociation du sel hydraté, déterminée à l'avance, fût inférieure à la tension de la vapeur d'eau dans l'hydrate de chloral, en supposant que celui-ci fût dissocié à l'état de vapeur. Et dans ces conditions le sel a émis, d'après M. Troost, des vapeurs d'eau, preuve évidente que l'hydrate de chloral n'est pas dissocié.

L'expérience que cite M. Troost a été faite dans l'appareil de M. Hofmann, à une température de 78 degrés. La quantité de chloral employée a été telle que sa vapeur possédât une tension de 117 millimètres. Cette quantité de chloral est très-petite. Les appareils de M. Hofmann sont construits de telle façon qu'à la tension 117 correspond un volume de 40 à 50 centimètres cubes environ. Or, 50 centimètres cubes de vapeur d'hydrate de chloral à 78 degrés et à 0^m,117 ne pèsent que 22 milligrammes et ne renferment que $2^{mg}.4$ d'eau. Il a donc suffi d'introduire dans l'appareil avec 1 centimètre cube d'oxalate neutre de potassium, 1 milligramme d'eau, sous forme d'eau hygroscopique, pour déprimer notablement la colonne de mercure; 1 milligramme de vapeur d'eau à $0^m.117$ et 78 degrés occupent, en effet, $10^{cc}.3$.

J'ai répété ces expériences en me plaçant dans les mêmes conditions que M. Troost et en évitant, autant que possible, l'introduction de l'eau hygroscopique, et j'ai opéré, non-seulement sur la vapeur de chloral, mais comparativement sur un mélange d'air et de vapeur d'eau, dans lequel la vapeur d'eau avait exactement la même tension que la vapeur d'eau dans la vapeur de chloral hydraté. J'avais donc deux mélanges, l'un de chloral anhydre et de vapeur d'eau, et l'autre d'air et de vapeur d'eau, soumis à la même température et à la même pression dans des appareils semblables, de telle sorte que la tension de la vapeur d'eau dans ces mélanges fût égale ou légèrement supérieure à la tension de dissociation de l'oxalate neutre de potassium. Le résultat de ces expériences comparatives est celui-ci : toutes pré-

---

(1) Schæffer. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, zu Berlin*, t. IV, p. 366.

cautions prises, la colonne mercurielle s'est déprimée d'une manière insignifiante (1) et de la même façon dans les deux mélanges, preuve que le premier renferme, comme l'autre, de la vapeur d'eau. »

D'autres expériences faites par M. Wurtz sur une plus grande échelle ont confirmé le résultat obtenu et amené la même conclusion sur le Mémoire de Troost.

Sur la loi des volumes de Gay-Lussac.

Par M. H. Sainte-Claire Deville (2).

« Dans la séance du 7 mai dernier (voir plus haut), M. Wurtz a publié une Note intitulée : *Sur la loi d'Avogadro et d'Ampère*, qui est une réponse à quelques observations que j'avais ajoutées à un Mémoire de M. Troost sur l'hydrate de chloral (3).

Je suis très-heureux que mon savant confrère ait posé devant l'Académie une question que je ne croyais plus litigieuse, mais à laquelle son talent et son autorité donnent une importance nouvelle. Je la discuterai donc, en portant le débat sur un terrain où peuvent se rencontrer sans se froisser et en s'éclairant mutuellement des hommes de travail et des amis de la science.

Il est certain que je comprends tout autrement que mon éminent confrère ce que nous appelons *la loi des volumes de Gay-Lussac*; et je dois commencer par exposer les idées que je me suis faites, d'après nos maîtres, sur ce chapitre important de la Chimie générale.

La notion de l'équivalence, telle qu'elle a été introduite dans la science par Wenzel, telle qu'elle a été développée par Berzelius, dans son admirable *Traité des proportions chimiques*, a conduit, par l'analyse des sels, à la loi qui régit les poids de la matière quand elle entre en combinaison.

La loi de Gay-Lussac nous donne la relation qui existe entre les poids équivalents et les volumes à l'état gazeux des matières qui se combinent.

En effet, si l'on veut transformer 39 grammes de potassium en protoxyde, il faut employer $5^{\text{lit.}}.6$ d'oxygène.

Si l'on transforme 39 grammes de potassium en chlorure, le métal absorbe $11^{\text{lit.}}.2$ de chlore.

Il faut, pour obtenir le même résultat avec l'acide chlorhydrique, mettre en contact, avec 39 grammes du métal, $22^{\text{lit.}}.4$ d'acide et $44^{\text{lit.}}.8$ de chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur, tous les volumes étant supposés pris à zéro et à 760 millimètres de pression.

Ces quantités : $5^{\text{lit.}}.6$ d'oxygène, $11^{\text{lit.}}.2$ de chlore, $22^{\text{lit.}}.4$ d'acide chlorhydrique et $44^{\text{lit.}}.8$ de chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur, s'équivalent devant la même quantité de potassium; et, comme les volumes sont entre eux comme les nombres 1, 2, 4, 8, on dit, en prenant pour unité 5, 6, que l'équivalent en volume de l'oxygène est 1, celui du chlore 2, celui de l'acide chlorhydrique 4, et celui du sel ammoniac 8.

Tous ces faits et tous ceux que Gay-Lussac a accumulés en grand nombre ont conduit l'illustre chimiste à la loi qui porte son nom, qui est sa propriété exclusive, et qu'il a énoncée dans des termes de la plus grande simplicité et de la plus parfaite exactitude.

L'énoncé donné par M. Wurtz : « des volumes égaux des gaz ou des vapeurs renferment « un même nombre de molécules, » et qu'il appelle *la loi d'Avogadro*, est une simple (4) hypo-

1° L'hypothèse que les corps sont formés d'atomes;

2° Que des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre d'atomes ou molécules.

thèse qui n'a aucun sens en dehors de la loi de Gay-Lussac. Car, étant donné cet énoncé, on n'en pourrait déduire la loi des volumes sans pétition de principes, pas plus que la loi des proportions multiples ne peut être déduite de l'hypothèse de l'atome.

---

(1) La colonne mercurielle s'est déprimée de 10 millimètres dans la vapeur de chloral, de 12 millimètres dans le mélange d'air et de vapeur d'eau, les tensions initiales (corrigées) étant 113 millimètres pour la vapeur de chloral, et 106 millimètres pour l'air et la vapeur d'eau.

(2) Séance du 21 mai.

(3) Voir cette Note de M. Sainte-Claire Deville, *Moniteur scientifique*, mai, p. 553.

(4) Ou plutôt une double hypothèse :

Maintenant, il me reste à faire voir comment les découvertes modernes permettent d'aborder les questions soulevées et de les traiter rigoureusement en partant de faits bien constatés et en s'appuyant sur des analogies bien établies.

Il résulte de ce que je viens d'exposer que les équivalents des corps simples ou composés peuvent représenter 1, 2, 4 et 8 volumes de vapeur. Il n'y a aucune divergence d'opinion pour ce qui concerne les matières représentant 2 ou 4 volumes, et je remets à une prochaine communication la discussion relative aux 8 volumes de vapeur. Je ne parlerai aujourd'hui que des corps simples, tels que l'oxygène, le soufre, le phosphore et l'arsenic.

Les partisans des théories atomistiques croient nécessaire d'amener le soufre et l'oxygène à représenter 2 volumes de vapeur. Ils y parviennent aisément en doublant les équivalents de ces corps, en faisant $O = 16$ au lieu de 8, en faisant $S = 32$ au lieu de 16. Ces dédoublements n'ont qu'un inconvénient, mais il est grave. Le changement de notation qui en résulte apporte, en outre de contradictions, une grande complication dans les formules de la chimie minérale, sans simplifier d'une manière utile et sérieuse les formules de la chimie organique. Il est regrettable, en outre, qu'il ait été introduit pour le maintien d'une hypothèse dont on verra plus tard l'inutilité (1).

L'analogie du phosphore et de l'arsenic avec l'azote dans les composés d'un certain ordre a été récemment établie par les belles découvertes de MM. Bunsen, Paul Thenard, Hofmann et d'autres chimistes leurs devanciers; et, cependant, l'expérience n'assigne à ces corps que 1 volume de vapeur, comme à l'oxygène et au soufre, tandis que l'azote en représente 2. On a vainement espéré que leur densité de vapeur prise à des températures très-élevées ferait disparaître cette prétendue anomalie; les expériences que nous avons faites, M. Troost et moi, à des températures de 1040 et de 1400 degrés, prouvent que ces densités restent invariables et correspondent toujours à 1 volume.

Cela dit, voyons comment, sans hypothèse, mais par des comparaisons fondées et des faits bien observés, on peut rendre compte de ces contradictions apparentes.

En faisant agir, par le procédé de M. Houzeau, l'acide sulfurique concentré sur du bioxyde de baryum, on obtient, en proportions croissantes avec l'abaissement de la température, de l'ozone dont la densité, d'après les belles recherches de M. Soret, est égale à une fois et demie la densité de l'oxygène ordinaire. Si l'on en concluait, ce que l'on a déjà fait, que l'oxygène est à l'état d'ozone dans le bioxyde de baryum, l'équivalent en volume serait représenté par $\frac{2}{3}$ ou $\frac{4}{3}$.

De même, si l'on décomposait à une température voisine de 500 degrés un composé sulfuré, perdant dans cette circonstance de la valeur de soufre, cette vapeur aurait une densité égale à trois fois la densité de la vapeur de soufre prise à 860 degrés. On en conclurait que l'équivalent du soufre en volume est égale à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{2}{3}$, comme on l'a admis pendant longtemps, sans manquer à la logique et sans contredire la loi de Gay-Lussac.

Enfin, dans ces dernières années, Schœnbein, mon frère et Schrœtter ont démontré que l'oxygène, le soufre et le phosphore, sans cesser de pouvoir donner de l'acide sulfureux et de l'acide phosphorique ordinaires, peuvent changer d'état et acquérir des propriétés chimiques et physiques nouvelles. Ils ont ainsi découvert l'ozone, le soufre insoluble et le phosphore rouge. MM. Favre, Silbermann et Berthelot (2) ont démontré que le soufre et le phosphore,

(1) J'engage fortement les personnes que cette discussion intéresse à lire les pages si savantes et si sages qu'a écrites M. Dumas dans sa *Philosophie chimique* (pages 258 à 269). On verra que cette question était déjà bien avancée en 1836.

(2) Chaleur dégagée par la transformation isomérique de l'oxygène et du soufre :

Oxygène changé en ozone pour $O^3 = 24$ grammes		—	$14830^{Cal.}$	(Berthelot).
Soufre octaédrique changé en soufre insoluble (pour $S = 16^{gr}$)	Vers 18 degrés	=	0	—
	Vers 112 —	>	0	—
Soufre insoluble en soufre amorphe soluble		+	40	—
Soufre amorphe soluble en soufre octaédrique		—	40	—
Soufre prismatique en soufre octaédrique		+	40	(Mitscherlich).
Soufre mou en soufre octaédrique		+	200	(Regnault).

(Ce chiffre varie suivant les circonstances de la production du soufre mou).

sous leurs états divers, différaient essentiellement par la chaleur de constitution, dont les quantités diverses peuvent se mesurer au moment où on les fait entre r en combinaison. L'ozone, d'après les récents travaux de M. Berthelot, est un corps explosif ou exothermique, c'est-à-dire qu'en acquérant les propriétés de l'oxygène ordinaire il dégage de la chaleur et perd en même temps son activité chimique et une partie de sa densité; et l'ozone se détruisant d'une manière continue, par l'action d'une température croissante, son coefficient de dilatation diminue régulièrement avec la température. Ce caractère, beaucoup plus commun qu'on ne le croit, rapproche l'ozone de la vapeur de sélénium et du soufre, dont la densité en même temps que le coefficient de dilatation décroît, à partir de 6.6 jusqu'à 2.2, en passant de 500 degrés environ à 860 degrés, comme M. Troost et moi nous l'avons démontré.

Or, l'acte de la combinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur latente perdue par les éléments eux-mêmes ou d'une absorption de chaleur acquise par les mêmes éléments, de sorte que la nature de ceux-ci change nécessairement par suite de la combinaison; de même que l'oxygène, le soufre et le phosphore changent de nature, lorsqu'ils gagnent ou perdent de la chaleur de constitution.

Aussi peut-on dire qu'il n'y a ni oxygène, ni soufre, ni phosphore, ni arsenic, au moins comme nous les connaissons, dans l'acide sulfureux, l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsénié (1), et peut-on faire toutes les hypothèses que l'on voudra sur leurs densités dans la combinaison, sans avoir recours à l'hypothèse des atomes et des molécules.

Mais, quand on compare des densités de vapeur réelles à des équivalents, on trouve des corps simples dont les densités de vapeur varient avec leur état thermique ou isomérique; cette variation, se produisant en nombres simples, ne porte aucune atteinte à la loi des volumes, telle que Gay-Lussac l'a énoncée, tandis qu'elle compromet singulièrement les hypothèses d'Avogadro.

En résumé, les découvertes récentes n'ont rien enlevé à la loi de Gay-Lussac : les hypothèses anciennes ou modernes n'y ont rien ajouté.

Sur la loi des volumes de Gay-Lussac; réponse à M. H. Sainte-Claire Deville.

Par M. A. Wurtz (2).

Dans sa dernière communication (3), M. H. Sainte-Claire Deville fait remarquer que nous « comprenons différemment ce que nous appelons *la loi des volumes de Gay-Lussac* ». Cela est certain. Nous différons complétement. J'ai toujours pensé, quant à moi, que les lois de Gay-Lussac expriment les relations simples qui existent, premièrement entre les volumes des gaz qui se combinent, et secondement entre le volume des gaz composants et celui du gaz qui résulte de la combinaison. C'est à cette loi fondamentale en chimie, et qui est l'expression de faits découverts par Gay-Lussac, que notre éminent confrère a fait allusion récemment. Aujourd'hui il semble que ce soit autre chose : « La loi de Gay-Lussac, dit-il, nous donne la relation qui existe entre les poids équivalents et les volumes à l'état gazeux des matières qui

---

(1) Pas plus qu'il n'y a de potassium dans le sulfate de potasse. Pour légitimer un changement regrettable dans notre nomenclature et pour rapprocher la décomposition électrolytique du sulfate de cuivre, où l'on admet la présence du cuivre, de la décomposition du sulfate de potasse, où l'on veut admettre l'existence du potassium, on soumet à l'action d'un même courant la solution des deux sels : seulement, on intercale entre l'électrode négative et la solution de sulfate de potasse du mercure qui se charge en effet de potassium. Dans les conclusions tirées de ce fait, on n'a pas tenu compte de la quantité considérable de chaleur qui se dégage au contact du potassium et du mercure, quantité qui entre dans l'équation thermique du phénomène, d'après les règles si bien formulées par M. Berthelot, ou qui profite au courant, suivant l'heureuse expression de M. Favre. Berzélius pouvait, en effet, avec l'intermédiaire du mercure et l'emploi d'une pile faible, obtenir des décompositions que Davy ne pouvait réaliser avec ses puissantes batteries voltaïques. Je reviendrai plus tard sur ce sujet, à propos de la nomenclature.

(2) Séance du 28 mai.

(3) Voir plus haut, séance du 21 mai.

se combinent. » M. Deville développe cet énoncé dans les lignes qui suivent. Gay-Lussac a énoncé sa loi dans les « termes simples et exacts » que j'ai rappelés plus haut. Je sais bien que notre grand chimiste a fait remarquer aussi qu'il existe une relation entre les densités des corps simples à l'état de gaz ou de vapeur et leurs équivalents, et cette relation simple découle évidemment de la simplicité des rapports suivant lesquels les gaz se combinent. Plus tard on a exprimé cette relation en disant que les poids des dernières particules, c'est-à-dire les poids atomiques, étaient proportionnels aux densités, ce qui revient à dire que volumes égaux des gaz ou des vapeurs des corps simples renferment le même nombre de « dernières particules » ou d'atomes. Cet énoncé est inexact, car on sait que le phosphore et l'arsenic, le mercure et le cadmium font, à cet égard, une exception trop importante pour pouvoir être négligée. On a donc abandonné cette formule et, considérant la proportionnalité qui existe entre les poids « des molécules » des corps composés et leurs densités à l'état de gaz ou de vapeur, on dit « volumes égaux des gaz et des vapeurs renferment le même nombre de molécules ». C'est Avogadro (1) qui a dit cela le premier en 1811, et ce que nous appelons *molécules* aujourd'hui, il le nommait *molécules intégrantes*, énonçant le premier cette idée que les molécules intégrantes des gaz simples sont formées d'un certain nombre de molécules élémentaires ou atomes.

C'est de l'histoire cela, et M. Deville n'y changera rien. En 1814, Ampère (2) a énoncé les mêmes idées. D'après lui, les « particules » (molécules) de chlore et d'hydrogène sont composées d'un certain nombre de « molécules » (atomes). Cette notion que certains gaz sont formés par l'union d'atomes élémentaires de même nature, M. Dumas l'a énoncée de son côté, en disant que dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène les atomes de ces corps simples se coupent en deux. Nous disons aujourd'hui, d'après Gerhardt, que ce sont les molécules de chlore et d'hydrogène qui se coupent en deux, chacune d'elles étant formée de 2 atomes. C'est la même idée. Mais, dira-t-on, et M. Deville l'a dit dans la dernière séance, est-il possible que les atomes d'un seul et même corps simple puissent s'unir entre eux? Il faut pourtant l'admettre, car les faits le démontrent : l'ozone est une combinaison de l'oxygène avec l'oxygène, et M. Deville lui-même le reconnaît en écrivant sa formule O^3. De l'ozone il a judicieusement rapproché le soufre tel qu'il existe dans sa vapeur à 500 degrés et dont la condensation moléculaire répond à la formule S^6. Cela dit, il n'y a aucune difficulté à admettre que les molécules de phosphore et d'arsenic renferment 4 atomes, ces groupements atomiques ne pouvant être détruits aux températures auxquelles Mitscherlich, et après lui MM. Deville et Troost, ont déterminé la densité de vapeur de ces corps simples. Mais qui sait s'il en est ainsi à des températures plus élevées encore, par exemple à la température de l'étincelle électrique, où ces éléments montrent des spectres de lignes lesquels semblent caractériser les éléments isolés?

Mais l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore, etc., étant formés de 2 atomes, peut-on admettre que ces derniers aient une certaine affinité l'un pour l'autre? Oui, et l'on peut invoquer à l'appui de cette opinion diverses considérations d'ordre physique et d'ordre chimique. Sans insister sur les premières, qu'il me soit permis de rappeler, avec M. Brodie, que la faculté que possède l'hydrogène de s'unir à l'hydrogène se manifeste par la décomposition réciproque de l'hydrure de cuivre et de l'acide chlorhydrique, que l'affinité de l'oxygène pour l'oxygène semble démontrée par la réduction réciproque des suroxydes (oxyde d'argent et eau oxygénée, acide permanganique et eau oxygénée), réactions remarquables découvertes par Thenard et par M. Brodie, et dont ce dernier chimiste a donné, selon moi, la vraie interprétation. J'ajoute que l'affinité de l'azote pour l'azote est attestée par l'existence de ces nombreux composés, connus sous le nom de *composés azoïques* et *diazoïques*; l'affinité du carbone pour le carbone par la chimie organique tout entière, c'est-à-dire, d'après la belle conception de M. Kekulé, par l'union réciproque des atomes de carbone accumulés dans la même molécule.

Vous dites maintenant que les faits relatifs à la condensation de plusieurs atomes de même

(1) *Journal de physique*, t. LXXXIII, p. 58.
(2) *Annales de chimie*, t. XC, p. 43.

nature dans la même molécule compromettent l'hypothèse d'Avogadro. En vérité, je ne comprends pas : car n'est-ce pas elle plutôt qui les met en lumière en disant que, sous le même volume gazeux, l'hydrogène, l'oxygène, l'ozone, l'azote, le chlore, la vapeur de soufre à 500 degrés, la vapeur de soufre à 1,000 degrés, les vapeurs de phosphore, d'arsenic, de mercure, de cadmium renferment le même nombre de molécules, mais non le même nombre d'atomes élémentaires? Dans la notation on exprime cela par les formules moléculaires H^2, O^2, O^3, Az^2, Cl^2, S^2, S^6, Ph^4, As^4, Cd, Hg $=$ 2 vol.

Volumes égaux de ces gaz ou de ces vapeurs ne renferment pas le même nombre d'atomes; ils renferment encore moins le même nombre « d'équivalents »; sur ce point, nous sommes d'accord avec M. Deville. Il fait remarquer que des quantités équivalentes d'oxygène, de chlore, de gaz chlorhydrique, de sel ammoniac en vapeur n'occupent pas le même volume, et il exprime cela en disant que, pour former avec 39 grammes de potassium un oxyde ou le chlorure correspondant, il faut employer $5^{\text{lit.}}.6$ d'oxygène, $11^{\text{lit.}}.2$ de chlore, $22^{\text{lit.}}.4$ d'acide chlorhydrique, $44^{\text{lit.}}.8$ de sel ammoniac en vapeur (ce dernier dissocié, mais peu importe pour le moment). Ces quantités sont, en effet, strictement équivalentes et, dans la notation en équivalents, on exprime les proportions des corps ci-dessus indiquées et les produits de leur réaction par les formules K; O; Cl; HCl; AzH^4; ClKO; KCl.

Mais que notre éminent confrère me permette de poursuivre son raisonnement. Faisons passer sur le potassium du chlorure d'antimoine en vapeur, il en faudra $7^{\text{lit.}}.5$, car ces $7^{\text{lit.}}.5$ renferment $11^{\text{lit.}}.2$ de chlore. Quelle sera donc la quantité de chlorure d'antimoine équivalente à HCl à KCl? Évidemment la quantité $Sb^{\frac{1}{3}}Cl$. Les formules $Sb^{\frac{1}{3}}Cl$, $Sb^{\frac{1}{3}}O$ représentent donc des quantités équivalentes à KCl et à KO.

Or, je le demande, sont-ce là les formules du chlorure et de l'oxyde d'antimoine usitées dans la notation en équivalents? Nullement : on triple ces formules et l'on écrit $SbCl^3$, SbO^3. C'est une inconséquence, et la notation dont il s'agit fourmille de ces inconséquences-là. De fait, la notion des sesquioxydes, au sujet desquels il y a eu dans la science de si longues discussions, la découverte de la composition de leurs sels, la découverte des acides polybasiques, ont montré que le principe de l'équivalence ne pouvait être maintenu ni pour tous les composés, ni pour toutes les réactions. KO et Al^2O^3 ne sont pas équivalents, car le premier de ces oxydes exige pour se saturer SO^3 et le second $3SO^3$. Gay-Lussac l'a bien compris en écrivant KO, $Al^{\frac{2}{3}}O$. Voilà des quantités équivalentes : elles renferment la même quantité d'oxygène et se combinent avec la même quantité d'acide.

AzO^5 et PhO^5 ne sont pas équivalents, car le premier se combine avec AgO et le second avec 3AgO; les quantités équivalentes de nitrate, de phosphate sont donc

$$AzO^5, AgO; \quad \tfrac{1}{3}(PhO)^5, AgO.$$

Richter (1) ne s'y est pas trompé. Dans ses tables, qui ont été résumées par Fischer, il donne, pour les poids des acides et des bases capables de se neutraliser réciproquement, des nombres qui expriment des quantités vraiment équivalentes. Ainsi les nombres donnés pour l'acide phosphorique (979) et pour l'acide nitrique (1405) représentent, d'après les analyses de ces temps-là, les vrais équivalents, c'est-à-dire les quantités qui neutralisent le même poids d'un alcali, par exemple, 2222 de baryte.

Il résulte de ce qui précède qu'en écrivant :

$$SbCl^3,\ SbCl^5,\ Al^2O^3,\ Fe^2O^3,\ PhO^3,\ Al^2O^3 3SO^3,\ PhO^5 3AgO...,$$

vous dérogez au principe de l'équivalence; vous êtes inconséquents, et j'ajoute vous avez raison de l'être; car ni les atomes, ni les molécules chimiques, ni les réactions qui leur donnent naissance ne sont équivalents entre eux.

Est-ce que la loi de Gay-Lussac ne nous apprend pas que :

---

(1) C'est à tort qu'on continue à citer Wenzel. Il est reconnu aujourd'hui que ce n'est pas lui, mais Richter, qui a découvert la proportionnalité entre les quantités d'acides et de bases qui se neutralisent réciproquement.

1 volume d'hydrogène s'unit à 1 volume de chlore,
2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène,
3 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'azote.

Les particules matérielles contenues dans volumes égaux de chlore, d'oxygène, d'azote n'ont donc pas le même pouvoir de combinaison pour l'hydrogène, et ce sont ces particules matérielles que nous nommons *atomes*, puisqu'il faut bien leur donner un nom. Les combinaisons ainsi formées sont condensées en deux volumes :

$$HCl = 2 \text{ vol.},$$
$$H^2O = v \text{ vol.},$$
$$H^3Az = 2 \text{ vol.};$$

nous pouvons y ajouter

$$CH^4 = 2 \text{ vol.}$$

Cette dernière formule est bien la vraie, car les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par quarts dans le ga des marais. Ainsi les atomes des corps simples ne sont pas équivalents entre eux, puisqu'ils s'unissent à des proportions différentes d'un même corps simple. Leur capacité de combinaison pour l'hydrogène, le chlore, etc., est différente : c'est ce que nous nommons l'*atomicité* ou *valence* des atomes. Le nom est bon ou mauvais, mais il exprime un fait, et ce fait est en rapport avec la loi de Gay-Lussac.

Les molécules chimiques et les réactions qui leur donnent naissance ne sont pas équivalentes. Prenons un seul exemple : la réaction de l'acide chlorhydrique sur divers hydrates minéraux :

$$KOH + HCl = KCl + H^2O,$$
$$Mg(OH)^2 + 2HCl = MgCl^2 + 2H^2O,$$
$$Bi(OH)^3 + 3HCl = BiCl^3 + 3H^2O.$$

Les trois hydrates métalliques ne sont pas équivalents entre eux, ni les trois chlorures non plus. On voit aussi que les trois réactions, bien que comparables, ne sont pas équivalentes entre elles.

J'ai employé dans les équations précédentes la notation atomique, et j'ai écrit l'eau H^2O. Pourquoi Berzelius a-t-il substitué cette formule à la formule de Dalton HO? Par la raison que 2 volumes de vapeur d'eau qui pèsent 18, si 1 volume d'hydrogène pèse 1, renferment 2 volumes d'hydrogène, et 1 volume d'oxygène, conformément à la grande découverte de Gay-Lussac. Ce volume d'oxygène, 16 fois plus dense qu'un volume d'hydrogène, représente un atome. Est-ce nouveau cela? Non. H^2O est une ancienne formule de l'eau, celle qui s'appuie sur les découvertes de Gay-Lussac, et dans laquelle H^2 représente 2 volumes d'hydrogène, et O un volume d'oxygène. Et le rapport de 2 à 16 est le même que celui de 1 à 8.

J'ai écrit dans les équations précédentes $MgCl^2$, doublant le poids atomique du magnésium comme il convient de doubler les poids atomiques d'un grand nombre de métaux pour les mettre d'accord avec la loi de Dulong et Petit, ainsi que l'a montré un éminent chimiste italien, M. Cannizzaro. Les formules $MgCl^2$, $CaCl^2$, $BaCl^2$, $PbCl^2$, etc., sont-elles d'ailleurs nouvelles? En aucune façon. Que M. H. Sainte-Claire Deville ouvre les ouvrages de nos maîtres, puisqu'il en appelle à nos maîtres. Je lis, page 314 et page 384 du tome II du *Traité de chimie appliquée aux arts* de M. Dumas, 1830 :

Chlorure de baryum : 1 atome de baryum, 2 atomes de chlore.
Chlorure de magnésium : 1 atome de magnésium, 2 atomes de chlore, etc.

Qu'il consulte la table qui donne les poids atomiques et les formules atomiques d'un très-grand nombre de combinaisons minérales et qui figurent à la page 449 du tome V du *Traité de chimie* de Thenard (1836), il trouvera les mêmes formules et beaucoup d'autres qui se confondent avec nos formules actuelles. Celles-ci ne sont donc pas plus compliquées que les formules d'alors; au contraire, elles sont plus simples, car nous n'écrivons plus H^2Cl^2, Az^2H^6, K^2Cl^2, etc., mais HCl, AzH^3, KCl, etc.; et les deux premières formules ont été dédoublées par Gerdhardt de façon qu'elles correspondent à 2 volumes. Ainsi tombe l'argument qui consiste à représenter la notation actuelle comme introduisant une complication

nouvelle dans les formules de la chimie minérale. Inutile de discuter cet argument en ce qui concerne les formules de la chimie organique; c'est en vain que l'on essayerait de soutenir que les formules de l'alcool et de l'acide acétique C^2H^6O et $C^2H^4O^2$ sont plus compliquées que les formules en équivalents $C^4H^6O^2$ et $C^4H^4O^4$.

En résumé, il résulte de la discussion qui précède que le système des équivalents chimiques, qui a prévalu vers 1840 sur la notation atomique de Berzelius, n'a tenu aucun compte des découvertes de Gay-Lussac sur les combinaisons des gaz entre eux, et que le maintien du principe de l'équivalence dans la notation chimique ramènerait la science aux temps de Dalton, de Wollaston et de Richter. Ce serait un anachronisme, mieux encore un recul, et la science ne recule pas.

Réponse à la Note de M. Wurtz, relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique.

Par M. Berthelot (1).

La Note que vient de lire notre savant confrère (2) me paraît réclamer une réponse de la part des personnes qui, comme moi, sont restées fidèles au langage des équivalents, et opposées à la notation atomique. Je le remercie de nous avoir fourni l'occasion publique de nous expliquer nettement à cet égard. Je dois déclarer d'abord que, dans mon opinion, cette question n'a pas l'importance extrême que semble y attacher notre éminent confrère. Le progrès de la science chimique n'est pas subordonné à un changement de notation qui ne touche point le fond des choses, comme l'avait fait, il y a cent ans, la chimie pneumatique de Lavoisier. Aujourd'hui toutes nos vérités générales, toutes nos lois peuvent être énoncées au moyen des deux langages, avec la même clarté, souvent avec le même nombre de mots, dans tous les cas conclus de raisonnements identiques. L'histoire de notre science prouve que ses grandes découvertes, y compris les plus modernes, ont été faites indifféremment par des savants partisans de la notation équivalente, et par des savants partisans de la notation atomique. Cependant la question du langage, même réduite à ces termes restreints de notations parallèles, présente son intérêt; elle le présente surtout, en raison des hautes prétentions affichées par les partisans du nouveau langage et de la théorie propre qu'ils se sont faite des phénomènes chimiques. C'est pourquoi il me semble utile de discuter les assertions que notre éminent confrère vient de produire devant l'Académie. Je commencerai par passer en revue les faits particuliers qu'il a cités et interprétés à sa façon, puis je présenterai quelques observations générales.

Tous les corps simples à l'état libre, ou du moins presque tous, nous disent les atomistes modernes, existent à l'état de molécules, formées par l'association de deux atomes simples : l'hydrogène libre est de l'hydrure d'hydrogène, le chlore du chlorure de chlore, l'oxygène de l'oxyde d'oxygène. M. Wurtz a apporté comme preuve de cette assertion singulière la décomposition de l'hydrure de cuivre par l'acide chlorhydrique :

$$Cu^2H + HCl = Cu^2Cl + HH.$$

La molécule de l'hydrure de cuivre étant formée de deux atomes, dit-il, éprouve, en réagissant sur la molécule d'acide chlorhydrique, une double décomposition; et c'est cette tendance à la combinaison de l'hydrogène avec lui-même qui explique pourquoi l'hydrure de cuivre est décomposé si aisément par l'acide chlorhydrique; ce dernier corps étant incapable, ajoute notre savant confrère, d'agir sur le cuivre libre.

Il explique de même la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur divers autres oxydes métalliques :

$$Ag^2\underbrace{O + HO} = \underbrace{OO} + Ag^2 + H$$

Ce serait encore une preuve de l'affinité de l'oxygène pour lui-même.

(1) Séance du 28 mai.
(2) Voir plus haut, séance du 28 mai.

Ces explications ingénieuses me semblent de simples assertions sans preuve ; elles offrent même cet inconvénient de satisfaire l'esprit du commençant, en l'empêchant de chercher la véritable cause des phénomènes. Or, celle-ci est, à mon avis, toute différente. Si l'hydrure cuivreux est attaqué par l'acide chlorhydrique plus facilement que le cuivre libre (lequel l'est d'ailleurs également même à froid, quoique plus lentement, ainsi qu'il est facile de s'en assurer lorsqu'on place de la tournure de cuivre dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux), c'est probablement parce que l'hydrure de cuivre dégage de la chaleur en se séparant dans ses éléments, chaleur qui s'ajoute à celle de la formation directe du chlorure cuivreux. De même la décomposition de l'oxyde d'argent par l'eau oxygénée est un phénomène exothermique, accompagné par un dégagement de chaleur de + 8000 calories ; ce qui suffit à rendre compte de la possibilite de la réaction. Il est probable qu'il se forme d'abord un bioxyde d'argent, comme avec beaucoup d'autres métaux ; mais la chaleur dégagée est telle qu'elle porte ce nouveau bioxyde à une température qui le détruit aussitôt. En tout cas, le travail nécessaire pour passer de l'état initial à l'état final est accompli aux dépens de ces 8000 calories disponibles, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer la conception mystique d'un corps simple qui se combine avec lui-même.

Qu'il me soit permis de faire ici une observation. N'est-on pas frappé de voir les partisans de la théoric atomique citer sans cesse et de préférence des réactions exceptionnelles, telles que les précédentes où les corps simples se présentent par atomes doublés? tandis qu'ils ne parlent presque jamais des réactions simples et directes comme l'oxydation directe des éléments ou la décomposition directe des acides par les métaux :

$$\mathrm{H\,Cl + K = KCl + H};$$

réactions dans lesquelles l'oxygène et l'hydrogène figurent par atomes uniques? S'ils en parlent de temps à autre, c'est en compliquant gratuitement l'expression des réactions par le doublement de toutes les formules. Cette remarque va trouver immédiatement son application.

En effet, M. Wurtz a cité encore comme preuve de l'excellence de la notation atomique la formule du chlorure de calcium, $Ca\,Cl^2$, opposée à celle du chlorure de potassium, KCl. Il résulte de cette formule, nous a-t-il dit, que là où une seule molécule de chlorure de calcium intervient, on devra employer deux molécules de chlorure de potassium. Toutes les réactions de ce dernier seront doublées, lorsqu'on les reproduira avec le chlorure de calcium. J'ai été surpris de ce développement, car c'est là précisément l'une des critiques les plus fortes et les mieux fondées que l'on puisse adresser à la notation atomique moderne. Elle complique l'exposition de toutes les réactions des sels métalliques, et cela sans aucune raison sérieuse tirée des réactions chimiques. Soit, par exemple, la double décomposition entre un azotate et un chlorure : dans la notation des équivalents, une seule formule suffit pour représenter les réactions de la plupart des chlorures métalliques :

$$\mathrm{AzO^6M + M'Cl = AzO^6M' + MCl}.$$

Qu'il s'agisse des azotates d'argent ou de plomb, des chlorures de potassium ou de calcium, la même formule convient à tous. Dans la notation atomique, au contraire, quatre formules distinctes et dissemblables sont indispensables pour exprimer la réaction d'un chlorure sur un azotate. En voici la liste :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Az}\mathit{O}^3\mathrm{Ag} + \mathrm{KCl} &= \mathrm{Az}\mathit{O}^3\mathrm{K} + \mathrm{AgCl},\\
2\mathrm{Az}\mathit{O}^3\mathrm{Ag} + \mathit{Ca}\mathrm{Cl}^2 &= \mathrm{Az}^2\mathit{O}^6\mathit{Ca} + 2\mathrm{AgCl},\\
\mathrm{Az}^2\mathit{O}^6\mathit{Pb} + 2\mathrm{KCl} &= 2\mathrm{Az}\mathit{O}^3\mathrm{K} + \mathit{Pb}\mathrm{Cl}^2,\\
\mathrm{Az}^2\mathit{O}^6\mathit{Pb} + \mathit{Ca}\,\mathrm{Cl}^2 &= \mathrm{Az}^2\mathit{O}^6\mathit{Ca} + \mathit{Pb}\mathrm{Cl}^2
\end{aligned}$$

Ce qui fait quatre équations dans la notation atomique, quand une seule équation suffit dans la notation équivalente. On pressent quelle confusion doit résulter de ce nouveau système pour l'enseignement de la chimie minérale. En quoi pourtant les réactions chimiques du calcium ou du baryum justifient-elles la différence que l'on prétend établir entre ces métaux et le potassium? Est-ce que la chaux et la baryte se comportent autrement que la potasse et la soude dans leurs réactions essentielles? Où sont les azotates acides? les chlorhydrates de

chlorures? les séries multiples de sels régulièrement redoublés? Les formules des bases et des sels sont pareilles. Jamais aucune raison tirée des phénomènes chimiques n'aurait conduit à les distinguer.

M. Wurtz me répond que la distinction entre les deux classes de métaux est établie d'après l'étude de leurs chaleurs spécifiques et conformément à la loi de Dulong. Je ne vois pas bien pourquoi la loi de Dulong fût-elle absolument vraie pour les corps solides, les rapports des poids atomiques auxquels elle conduit devraient être préférés à ceux qui sont déduits soit des densités gazeuses, soit des équivalences de poids résultant d'observations purement chimiques. Mais, dans le cas actuel, la loi de Dulong ne me paraît pas d'une certitude suffisante, du moins en ce qui touche les corps solides. En effet, les chaleurs spécifiques des métaux solides ne sont pas des quantités constantes, elles changent avec la température. La variation, loin d'être insignifiante, est telle que la chaleur spécifique des métaux, calculée d'après les expériences mêmes de Dulong (faites entre zéro et 350) degrés), varierait de moitié et même davantage, si on l'évaluait vers 1008 à 1200 degrés. Cette variation, qui répond aux travaux spéciaux susceptibles de se produire dans l'état solide, est fort inégale d'un métal à l'autre ; de telle façon que les rapports observés à zéro entre les chaleurs spécifiques des métaux varient énormément, parfois même du simple au double, lorsqu'on les évalue vers 1000 degrés. La loi ne fournit donc aucune base rigoureuse à l'établissement d'un système de poids atomiques. Une telle base ne pourrait être cherchée, à mon avis, que dans l'extension de la loi de Dulong aux éléments amenés à l'état de gaz parfaits ; les chaleurs spécifiques de ceux-ci sont, en effet, pour l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, des quantités constantes, indépendantes de la température et de la pression. Or, d'après les notions fournies par la théorie mécanique de la chaleur, il ne paraît pas douteux que dans un tel état les éléments auraient tous la même chaleur spécifique sous le même volume; c'est-à-dire que la loi de Dulong, ramenée à des notions rigoureuses, fournirait, pour la détermination des poids atomiques, précisément les mêmes rapports que la loi relative aux densités gazeuses. En tout cas, l'emploi des chaleurs spécifiques des métaux solides ne paraît pas légitime.

C'est ainsi que nous sommes ramenés à l'examen des relations entre les densités gazeuses et les équivalents ou les poids atomiques. Ces relations sont énoncées sous deux formes différentes par les partisans des équivalents et par les partisans des atomes : il s'agit de la relation que M. Vurtz a exprimée sous le nom de *loi d'Avogadro*.

Une remarque, et capitale, concernant le langage se présente ici, car la première condition du progrès d'une science, disait-on autrefois, c'est une langue bien faite.

Je veux parler de la confusion qui tend à s'établir entre le mot *loi* et le mot *hypothèse*. Par exemple, Avogadro et Ampère ont énoncé une hypothèse et non une loi en disant : *Tous les gaz renferment le même nombre de molécules sous le même volume*. En réalité, nous ne voyons pas les molécules, et nous n'avons aucun moyen connu pour les compter.

On disait autrefois et nous disons encore : *Les densités des gaz et vapeurs sont proportionnelles à leurs équivalents*. Cet énoncé se déduit aisément des lois de Gay-Lussac ; car si les gaz se combinent suivant des rapports de volumes simples, cela signifie que leurs densités sont dans le même rapport que leurs équivalents. C'est là une vraie loi, c'est-à-dire une relation déterminée entre deux ordres de propriétés observables par expérience : on peut peser un gaz, on peut en mesurer le poids équivalent par des expériences directes.

Les partisans de l'ancienne théorie atomique avaient substitué à cette proposition la suivante : *Les molécules des gaz simples renferment toutes le même nombre d'atomes*. Il y a là deux notions hypothétiques : celle de la molécule et celle de l'atome. Qui a jamais vu, je le répète, une molécule gazeuse ou un atome? La notion de la molécule est indéterminée, au point de vue de nos connaissances positives; tandis que l'autre notion, celle de l'atome, est purement hypothétique : on pourrait même dire contradictoire en soi, si on la prend dans un sens absolu.

On sait d'ailleurs qu'aucun des énoncés précédents ne peut être adopté sans restriction. Aussi disons-nous aussi : les poids équivalents des corps simples ou composés occupent les mêmes volumes, ou des volumes qui sont entre eux dans des rapports simples, tels que 1, 2. 3, 4.

Ou bien encore :

1 équivalent d'oxygène occupe 1 volume;
1 équivalent de chlore, d'hydrogène, de mercure, 2 volumes;
1 équivalent d'acide chlorhydrique, 4 volumes;
Etc.

M. Wurtz remplace cet énoncé par le suivant :

Tous les gaz renferment le même nombre de molécules, la molécule pouvant être formée :

Soit par 1 atome (mercure, cadmium, etc.);
Soit par 2 atomes (hydrogène, chlore, oxygène);
Soit par 3 atomes (ozone);
Soit par 4 atomes (phosphore, arsenic).

En quoi cet énoncé est-il plus clair ou plus logique? En quoi surtout constitue-il une théorie nouvelle, une chimie moderne qu'il convienne d'opposer à la chimie de Lavoisier et de Gay-Lussac que nous enseignons tous?

Je me trompe : il y a une différence essentielle et qu'il importe de signaler. La définition de l'équivalent est une notion claire, susceptible, en général, d'être réalisée par des expériences précises. Il n'en est pas de même de la définition de l'atome qui repose, tantôt sur la notion d'équivalence déguisée, tantôt sur la notion de la molécule gazeuse, ce qui est une pétition de principe, tantôt sur la notion de la chaleur spécifique des éléments solides, quantité variable et qui ne peut servir de base à une définition rigoureuse.

En un mot, l'atome est défini dans le nouveau système par trois notions différentes qui conduisent souvent à des résultats incompatibles entre lesquels le choix est arbitraire. La définition de l'atome l'est donc également, et c'est à cause de la confusion jetée dans la science par cette hypothèse mal définie que nous refusons d'y voir la base de l'enseignement de la chimie.

Ce n'est pas ainsi que l'astronomie et la physique ont procédé dans l'établissement d'une doctrine commune à tous les savants du monde et universellement exposée de la même manière, sans qu'il s'élève nulle part aujourd'hui ces discussions scolastiques qui obscurcissent les théories chimiques. Le soin principal des astronomes depuis Newton, comme des physiciens depuis Galilée, a été et est toujours de distinguer les *lois*, c'est-à-dire les relations déterminées entre les phénomènes observables, des *hypothèses* et représentations que l'on peut se faire de ces phénomènes.

Sans doute, les représentations sont commodes et même nécessaires pour trouver des choses nouvelles; mais elles varient au gré de l'imagination de chacun; gardons-nous d'en faire la base même de la science et l'objet d'une controverse perpétuelle.

Hypotheses non fingo, disait Newton : ce qui signifie que la science doit être formulée par des lois et non par des hypothèses. En effet, les lois peuvent être proposées, discutées, établies d'une manière définitive ; elles sont alors le fondement solide d'une science qui se développe sans cesse, suivant des formules et un langage accepté de tous.

Eh bien ! c'est cette situation heureuse que la chimie n'a pas encore réussi à réaliser, comme l'ont fait la physique et l'astronomie. Certes, la chimie, elle aussi, possède des lois, des vérités générales aussi nettes, aussi bien établies que celles des astronomes et des physiciens; mais diverses personnes refusent de prendre ces lois comme le point de départ de notre science, et sa seule base légitime, ainsi que MM. Dumas et Liebig l'avaient fait, il y a quarante ans, avec l'assentiment universel; aujourd'hui, un certain nombre de chimistes, moins accoutumés à la précision des notions physiques, prétendent remplacer la définition rigoureuse des lois elle-mêmes par les images représentatives de ces lois, c'est-à-dire par des hypothèses, variables avec chaque génération, chaque secte, chaque personnalité. Attribuer à ces hypothèses leur véritable caractère, ce n'est point faire reculer la science, c'est-à-dire abandonner des vérités acquises; mais c'est permettre aux savants, allégés d'un bagage superflu, de s'avancer avec plus de certitude dans la recherche des lois réelles de la Mécanique moléculaire.

Sur la notation atomique. Réponse à M. Berthelot.

Par M. Ad. Wurtz (1).

Je demande la permission de discuter devant l'Académie la valeur des arguments que M. Berthelot a opposés dans sa dernière communication (2) à la notation et à la théorie atomiques. Il a essayé d'abord de réfuter les considérations que j'avais invoquées à l'appui de cette thèse, que les atomes des corps simples peuvent s'unir entre eux. Il qualifie cette thèse d'idée « mystique ». Si mystique qu'elle puisse lui paraître, elle est pourtant démontrée par les faits. L'ozone est-il, oui ou non, un composé d'oxygène avec l'oxygène, résultant, comme l'a démontré M. Soret, de la combinaison de 2 volumes d'oxygène avec 1 volume d'oxygène, contractés en 2 volumes d'ozone? A l'interprétation que j'avais donnée de la décomposition réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'hydrure de cuivre, et des peroxydes par d'autres peroxydes, M. Berthelot oppose des considérations thermiques. Je ne nie pas la valeur de ces considérations. Je présenterai pourtant quelques observations à ce sujet. En premier lieu, ces considérations thermiques ne sont pas opposées à la thèse que je soutiens avec la plupart des chimistes. M. Berthelot dit que l'hydrure de cuivre est décomposé par l'acide chlorhydrique, parce qu'il a plus de chaleur que le cuivre. J'admets que cela soit prouvé; mais tout n'est pas dit quand on a démontré que l'hydrure de cuivre est un composé endothermique; il faudrait encore expliquer pourquoi de tels composés, qui ont plus de chaleur que leurs éléments isolés, peuvent se former et exister. L'interprétation que nous donnons de ces faits paraît satisfaisante. Elle permet de faire intervenir dans les considérations thermiques relatives à la formation de composés, tels que l'eau oxygénée, l'ozone, le chlorure d'azote, etc., le travail résultant du dédoublement des molécules d'oxygène O^2, de chlore Cl^2, d'azote Az^2. Ce travail donne lieu à une absorption de chaleur. C'est un physicien et chimiste éminent, M. P. Favre, qui a signalé le premier les composés formés avec absorption de chaleur. Il a émis, de son côté, l'idée de molécules formées de plusieurs atomes. L'oxydation ordinaire, a-t-il dit, est O^2 et O représente l'oxygène naissant : ce dernier est plus actif, parce qu'il est pourvu d'une plus grande quantité de chaleur, de la chaleur absorbée par la « ségrégation » de la molécule. Les corps qui passent de l'état *naissant* à l'état *ordinaire* dégagent de la chaleur, et l'on peut expliquer cela en admettant « le groupement de plusieurs atomes élémentaires en une seule molécule (3). »

Je conclus donc en disant que les considérations thermiques, loin d'être opposées à la thèse que nous soutenons, lui sont au contraire favorables.

Passant à un autre ordre d'idées, M. Berthelot fait remarquer que les partisans de la théorie atomique citent sans cesse et de préférence des réactions exceptionnelles et ne parlent presque jamais des réactions simples et directes comme celle-ci :

$$HCl + K = KCl + H.$$

Est-il bien sûr que cette réaction se passe ainsi et que le potassium qui entre en réaction soit formé d'un atome isolé? Nous exprimons cette réaction par l'équation

$$2HCl + K^2 = 2KCl + H^2,$$

semblable à celle-ci :

$$2HCl + Zn = ZnCl^2 + H^2.$$

La quantité de potassium qui correspond à Zn est K^2.

Zn représente ici 65.3 de zinc, c'est-à-dire 2 équivalents, et je répète qu'on a doublé l'équivalent du zinc comme celui d'un certain nombre d'autres métaux : premièrement, pour les faire concorder avec la loi de Dulong et Petit, et, secondement, pour satisfaire à la loi d'Avogadro.

M. Berthelot fait bon marché de la loi de Dulong et Petit et voudrait, je crois, l'abolir : il

(1) Séance du 4 juin.

(2) Voir plus haut séance du 28 mai.

(3) *Comptes-rendus*, t. LXIII, p. 372.

n'y réussira pas. Nous savons bien que les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques ne sont pas rigoureusement égaux et que, pour un même métal, la chaleur spécifique varie. Mais on connaît les causes de ces variations : elles sont dues à cette circonstance qu'il est impossible de prendre les métaux solides dans des conditions rigoureusement comparables et que l'état physique d'un seul et même métal varie avec la température. Les variations dont il s'agit apportent donc à la loi de Dulong et Petit certaines perturbations, sans l'abolir ; car n'est-ce pas un fait digne de remarque que, tandis que les chaleurs spécifiques varient comme 1 à 7 et les poids atomiques comme 1 à 30, les produits varient seulement comme 1 à 1.2?

Retenons donc la loi de Dulong et Petit comme un moyen de contrôle précieux pour la détermination des poids atomiques. Aussi bien M. Regnault lui-même l'a-t-il adoptée et prise pour base de son système « des nombres proportionnels thermiques ». Ce sont nos poids atomiques actuels.

Mais si l'on double ainsi, avec M. Cannizzaro, les poids atomiques d'un certain nombre de métaux, est-ce uniquement pour satisfaire à la loi de Dulong et Petit? En aucune façon. Dans un grand nombre de cas, la loi d'Avogadro confirme les données de l'autre. Je rappelle que les densités de vapeur des chlorures volatils, des composés organo-métalliques, du zinc-éthyle par exemple, conduisent, pour les poids atomiques des éléments dont il s'agit, aux mêmes nombres que la loi de Dulong et Petit. Ainsi, la densité du zinc-éthyle est telle que 2 volumes de cette vapeur renferment deux groupes éthyliques $(C^2H^5)^2$, et une quantité de zinc qui pèse 65.2 et non pas 32.6. Il en est ainsi dans beaucoup d'autres cas. J'ajoute que ce système de poids atomiques respecte la loi de l'isomorphisme et les analogies physiques et chimiques. Cela est certain. La grande découverte de Mitscherlich fait voir que les métaux alcalins forment un groupe à part, distinct de celui où se trouve le zinc et d'autres métaux diatomiques ou divalents.

Ainsi, la notation atomique est fondée non sur telle ou telle considération choisie arbitrairement : elle repose sur un ensemble de données chimiques et physiques. Les données chimiques sont tirées des analyses, c'est-à-dire des renseignements que nous fournit la balance ; les données physiques de la loi de Dulong et Petit, de la loi des densités gazeuses, de la loi de l'isomorphisme. Quant à l'hypothèse atomique qui donne un corps et un nom à cette notation, qui oserait méconnaître l'influence qu'elle a exercée, qu'elle exerce toujours sur les progrès de la science? N'a-t-elle pas, entre autres avantages, celui de relier entre elles les lois physiques que je viens de rappeler et qui, sans elles, demeureraient sans lien? Mais ce n'est pas de cette hypothèse qu'il s'agit en ce moment : il s'agit de la notation, ce qui est bien différent.

J'ai démontré que la notation en équivalents fourmille d'inconséquences. On n'a pas répondu à cette argumentation qui est le fond du débat. On objecte seulement que la notation atomique introduit une complication fâcheuse dans les équations de la chimie minérale. M. Berthelot reproduit cet argument de M. Deville. Je le renvoie à ma réponse à M. Deville et j'ajoute : Pourquoi donc les réactions de la chimie minérale seraient-elles toutes strictement équivalentes (et elles ne le sont pas), s'il est démontré et si vous admettez vous-même que les réactions de la chimie organique ne le sont pas? Aux hydrates minéraux que j'ai cités dans ma dernière communication, je vais comparer des hydrates organiques :

$$\underbrace{C^2H^5OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2H^3O^2.H}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^3O^2C^2H^5}_{\text{Éther acétique.}} + H^2O,$$

$$\underbrace{C^2H^4(OH)^2}_{\text{Glycol.}} + 2C^2H^3O^2.H = \underbrace{(C^2H^3O^2)^2C^2H^4}_{\text{Glycol diacétique.}} + 2H^2O,$$

$$\underbrace{C^3H^5(OH)^3}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{3C^2H^3O^2.H}_{} = \underbrace{(C^2H^3O^2)^3C^3H^5}_{\text{Triacétine.}} + 3H^2O.$$

Est-ce que l'alcool, le glycol, la glycérine représentent des molécules équivalentes entre elles, alors qu'ils prennent 1, 2 3 molécules d'acétique pour former un éther saturé? Est-ce

que les réactions que je viens de citer sont équivalentes entre elles? En aucune façon. Sans doute, il serait plus simple d'écrire la seconde

$$\underbrace{CH^2(OH)}_{\text{Glycol.}} + C^2H^3O^2.H = \underbrace{(C^2H^3O^2)CH^2}_{\text{Glycol diacétique.}} + H^2O.$$

Elle serait alors strictement équivalente à la première. Personne ne songe à adopter cette notation, pas même M. Berthelot, qui a pourtant écrit quelquefois le gaz des marais CH^2 au lieu de C^2H^4. En un mot, en voulant jeter dans le même moule toutes les réactions de la chimie, l'éminent chimiste méconnaît la portée de ses propres travaux.

Et maintenant j'ajoute un mot en ce qui concerne le poids atomique de l'oxygène et du carbone, qui sont doubles des équivalents respectifs de ces corps simples.

La formule de l'eau H^2O, celle que nous ont enseignée nos maîtres, représente la composition volumétrique de l'eau. S'appuie-t-elle uniquement sur cette considération et n'est-elle pas justifiée d'autre part par des raisons d'ordre chimique? Il en est ainsi. Faut-il répéter ici ce que Gerhardt a établi victorieusement il y a trente ans? Si la formule $HO = 9$ était exacte, pourquoi aucune réaction de la chimie organique ne donnerait-elle naissance à la formation de HO? Pourquoi, dans un composé minéral ou organique, ne pourrait-on jamais remplacer $H = 1$ par $O = 8$ ou $Cl = 35.5$ par $O = 8$? Dans toutes les réactions on observe l'élimination de H^2O^2, le remplacement de H^2 par $O^2 = 16$, le remplacement de Cl^2 par $O^2 = 16$. Pourquoi, enfin, aucun composé organique bien défini ne renfermerait-il un nombre impair d'équivalents de carbone et d'oxygène? Les partisans de la notation en équivalents s'efforceront en vain de donner une réponse satisfaisante à ces questions. D'ailleurs, M. Berthelot lui-même écrit H^2O^2, C^2O^2, $C^2O^4 = 4$ vol. Pourquoi cette complication inutile? Le débat entre lui et moi pourrait se résoudre expérimentalement. Il me réduira au silence, s'il parvient à découvrir un composé organique ou minéral bien défini formant 2 volumes de vapeur (ou 4 volumes en équivalents), et renfermant un nombre impair d'équivalents d'oxygène ou de carbone. Pour prendre un exemple, j'ai découvert le corps $PO^2Cl^3 = 4$ vol.; qu'il découvre le corps $POCl^5 = 4$ vol., et je me rends.

Un mot, en terminant, sur le reproche que nous adresse M. Berthelot de nous servir d'une langue mal faite et de confondre la notion de l'hypothèse avec celle de la loi. Je le remercie de cette leçon de philosophie, mais je ne crois pas en avoir besoin. Je sais parfaitement, quant à moi, que la notion des atomes est une hypothèse, une de celles que l'on peut faire sur la constitution de la matière, essentiellement liée à une autre hypothèse, celle de l'éther. M. Berthelot la croit mal fondée, par la raison qu'on n'a jamais vu ni atomes ni molécules. L'argument ne me paraît pas digne de lui. On ne voit pas non plus l'éther. Que si l'on voulait rejeter l'hypothèse de l'éther et de la matière discontinue, pour adopter l'hypothèse d'une matière continue remplissant tout l'espace, à des degrés de densité divers, je dirais encore : la notation chimique, qui est seule en question, est indépendante de ces hypothèses; car à la notation des atomes et des molécules il faudrait alors substituer celle de portions ou de tranches infiniment petites de la masse vibrante. Et tenez, au fond de votre notion d'équivalents se cache la même idée de petites particules, et vous y croyez comme nous. L'essentiel est de choisir des nombres exacts pour représenter les poids relatifs de ces particules, quel que soit le nom qu'on leur donne. Nous disons qu'ils sont de deux ordres : isolés, nous les nommons *atomes*, combinés, *molécules*. Est-ce là, je le demande, une notion mal définie? C'est donc à tort qu'on nous reproche d'élever à ce sujet des discussions scolastiques. Dans l'interprétation que nous donnons des faits, nous nous efforçons de serrer de près et de coordonner les données expérimentales, bien convaincus que ces dernières sont la base inébranlable de la science, mais sans répudier absolument les hypothèses, car aucune science ne peut s'en passer, aucun savant ne s'en abstient dans le travail synthétique qui résume et coordonne les faits, en les subordonnant à des principes généraux.

Atomes et équivalents. Réponse à M. Wurtz.

Par M. Berthelot.

Dans la dernière séance, j'ai cherché à montrer qu'il valait mieux exposer les lois de la chimie sous la forme de relations déterminées entre les quantités observables par expérience, telles que les densités des gaz et les équivalents, au lieu d'établir ces relations entre des imaginations représentatives, telles que les molécules et les atomes : la question générale me semble épuisée sur ce point.

Je ne crois pas nécessaire de m'arrêter aux faits de détail cités par M. Vurtz (1). La plupart de ses raisonnements seraient faciles à traduire dans le langage des équivalents; j'excepte cependant les interprétations relatives à la chaleur dégagée pendant l'électrolyse des sels métalliques, par le passage des corps de l'état naissant à l'état ordinaire, passage que M. Favre avait admis à titre d'hypothèse. Que cette chaleur soit due à l'union réciproque des atomes métalliques naissants, c'est une conjecture trop contestable pour l'introduire dans la discussion présente. En tout cas, cette conjecture n'explique pas la formation de l'ozone, corps engendré réellement par une condensation de l'oxygène, mais formé avec absorption de chaleur; tandis que sa formation devrait en dégager, d'après l'hypothèse de M. Wurtz.

Si l'ozone peut être invoqué à l'appui de l'existence des éléments sous plusieurs états de condensation distincte, ce n'en est pas moins un fait exceptionnel que l'on ne saurait étendre à tous les éléments sans tomber dans les imaginations que j'ai qualifiées de mystiques. La seule conclusion légitime que les esprits non prévenus puissent en tirer, c'est que l'ozone ou oxygène condensé pesant 24 fois autant que l'hydrogène, tandis que l'oxygène ordinaire pèse seulement 16 fois autant, le poids atomique de l'oxygène élémentaire devrait être pris égal à 8, c'est-à-dire égal à son équivalent.

Je m'arrêterai un moment sur la loi de Dulong et Petit, relative aux chaleurs spécifiques des éléments. J'ai déjà fait observer dans ma Note précédente que cette loi présente un sens rigoureux seulement pour les gaz simples voisins de l'état parfait, tels que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Ces gaz ont la même chaleur spécifique sous le même volume, et la valeur en est indépendante de la température et de la pression, d'après les expériences de M. Regnault; d'où il suit que *les rapports entre les poids atomiques déduits des chaleurs spécifiques des gaz simples sont les mêmes que les rapports tirés des densités gazeuses*. La théorie mécanique de la chaleur explique cette identité de rapports, en nous apprenant qu'une même quantité de chaleur répond à la fois à un même accroissement de force vive dans les gaz simples à un même accroissement de température. La loi de Dulong et Petit paraît donc une loi de la nature, applicable, selon toute vraisemblance, à tous les gaz simples, dans les limites où ils suivent la loi de Mariotte, et où ils ont le même coefficient de dilation. En ce qui touche le poids atomique de tels gaz, la loi de Dulong ne fournit d'ailleurs, je le répète, aucune donnée qui soit distincte de celles qui résultent de la loi des densités gazeuses.

Mais les relations qui existent entre les chaleurs spécifiques des éléments solides sont beaucoup plus obscures, parce que dans l'état solide la chaleur ne produit pas seulement des travaux moléculaires qui soient les mêmes pour tous les corps pris sous le même volume, comme dans l'état gazeux; il vient s'y joindre des travaux spéciaux, variables d'un corps à l'autre, surtout quand on compare des éléments dont les propriétés physiques sont dissemblables. Entre la chaleur spécifique atomique du platine, prise vers zéro, soit 6.34, et celle du zinc 5.75, ou du plomb 5.91, il y a déjà des écarts de 1 dixième; ces écarts deviennent plus grands encore si l'on évalue les chaleurs spécifiques à 300 degrés, je veux dire dans les limites atteintes par les expériences réalisées de Dulong et Petit, de Bède et de Bystrom. En effet, vers 300 degrés, la chaleur spécifique élémentaire du platine serait portée vers 7.0; celle du zinc devient 7.6; celle du plomb à 8.3 : les écarts se trouvent à peu près doublés. Qu'arriverait-il si nous possédions les données nécessaires pour faire l'évaluation jusque vers

(1) Je dirai cependant que je ne crois pas avoir jamais écrit le gaz des marais CH^2 : c'est sans doute par inadvertance que mon savant ami m'attribue cette formule. — M. Wurtz avait, en effet, commis une erreur : c'est le gaz oléfiant que M. Berthelot a écrit CH^2 au lieu de C^2H^4. D^r Q.

1000 degrés? Il semble que les écarts devraient porter les nombres eux-mêmes à des valeurs qui varieraient du simple au double. Mais je n'insiste pas sur un terme si éloigné des expériences réalisées. Il existe d'ailleurs des écarts plus grands encore entre les chaleurs spécifiques atomiques des métalloïdes, tels que le phosphore, soit 5.27 (entre + 10 et — 78 degrés, Regnault); le soufre (soit 5.22, Kopp); l'iode (soit + 6.9, Regnault). Ici les écarts atteignent le tiers des nombres mesurés; s'ils étaient un peu plus grands, il y aurait incertitude sur le choix même des poids atomiques résultants.

Je ne parle pas du bore, du silicium, ni du carbone ; on sait depuis longtemps quels écarts présentent leurs chaleurs spécifiques. Les expériences de M. Weber ont montré récemment que ces écarts s'exagèrent à mesure que la température s'abaisse ; pour le diamant, par exemple, le savant allemand nous donne :

A + 10 degrés....................	1.35
A — 10 —	0.91
A — 50 —	0.76

Pour le graphite :

A + 10 degrés....................	1.92
A — 50 —	1.37

On voit combien ces valeurs s'écartent des nombres voisins de 6.0 obtenus pour les autres éléments. M. Regnault avait pensé autrefois que les chaleurs spécifiques des éléments solides deviendraient de plus en plus comparables, à mesure que l'on opérerait à une plus basse température. On voit qu'il n'en est pas ainsi pour le carbone : la comparaison de cet élément avec les autres devra-t-elle être faite à une très-haute température contrairement à ce que nous savons de l'influence de la température sur les chaleurs spécifiques? En fait, M. Weber a donné comme résultats d'expériences, pour le diamant vers 1000 degrés : + 5.50; et pour le graphite : + 5.60. Mais si ces nombres se rapprochent des chaleurs spécifiques des métaux évalués vers zéro, l'écart est déjà grand avec les chaleurs spécifiques des mêmes métaux, tels qu'ils sont connus par expérience vers 300 degrés (soit 7.0 la platine, 7.6 le zinc, 8.3 le plomb, etc.); vers 1000 degrés, l'écart se trouverait sans doute non moins étendu que celui qui a été observé vers zéro.

Est-il donc permis d'admettre pour le carbone des poids atomiques variant comme les nombres 1, 2 ou 7 suivant la température? pour le plomb, des nombres qui varient presque comme 2 et 3, selon qu'on évaluera son poids atomique d'après sa chaleur spécifique mesurée par expérience vers zéro ou vers 300 degrés?

Je ne voudrais pas qu'on se méprît sur ma pensée : certes, personne n'admire plus que moi la profonde perspicacité avec laquelle Dulong et Petit ont démêlé une loi à travers toutes ces complications. Mais la loi, je le répète, n'existe dans toute sa précision que pour les éléments gazeux, seuls corps dont l'état moléculaire soit vraiment comparable et sur lesquels l'action de la chaleur effectue des travaux de même ordre. A mesure que la température s'abaisse, et surtout lorsque les éléments prennent la forme solide, leurs états moléculaires deviennent de plus en plus dissemblables, ainsi que les travaux effectués par la chaleur sur chacun d'eux, travaux dont les chaleurs spécifiques nous offrent la mesure.

Il résulte, je crois, de cette discussion, que la loi de Dulong et Petit, vraie pour les gaz, perd tout caractère précis lorsqu'on l'applique aux éléments solides : ce n'est plus alors que le résidu, la dernière trace d'une loi plutôt qu'une loi véritable. Que l'on explique cette absence de précision en raison des caractères spéciaux des travaux effectués par la chaleur sur les corps solides, la chaleur spécifique d'un élément solide se composant de deux termes, dont l'un répond au nombre constant de l'état gazeux, tandis que l'autre terme représenterait les travaux divers dus à l'état solide, nous sommes tous d'accord sur ce point; mais en raison même de ces circonstances et dans l'état présent de nos connaissances, les chaleurs spécifiques des éléments solides ne me paraissent pas fournir une base indiscutable pour l'établissement des poids atomiques. En fait, elles conduisent à des résultats contradictoires avec ceux qui résultent de l'étude pondérable des équivalents, comme avec ceux qui résultent de la connaissance de la densité gazeuse des métaux (mercure et cadmium). Entre ces trois données : équivalents, densités gazeuses, chaleurs spécifiques solides, il faut choisir, et le choix

des atomistes modernes ne me paraît ni fondé sur une loi physique rigoureuse, ni justifié par les données et les réactions chimiques.

La question des composés plurivalents ou polyatomiques, soulevée par M. Vurtz, est plus simple, car il s'agit seulement d'une question de langage. Nous désignons ainsi des corps tels, qu'un équivalent de ces corps ait la propriété de se combiner avec plusieurs équivalents du corps antagoniste.

M. Wurtz a exposé la théorie de leurs réactions dans le langage atomique, et il semble croire qu'elle en est une conséquence nécessaire. Il y a là quelque illusion, qui provient de ce que les partisans de ce langage ne se donnent pas la peine d'examiner comment les mêmes vérités peuvent être et ont été exprimées dans la langue qu'ils ne parlent pas.

L'expérience nous a appris depuis longtemps qu'un même corps peut s'unir avec un autre suivant plusieurs proportions : par exemple, l'étain s'unit avec l'oxygène pour former un protoxyde et un bioxyde; avec le chlore, pour former un protochlorure et un bichlorure. Un certain poids d'étain vaut donc 1 équivalent de potassium dans son protoxyde et dans son protochlorure; mais le même poids d'étain vaut 2 équivalents de potassium, dans son bichlorure : les expériences de Faraday sur l'électrolyse sont ici complétement d'accord avec la notion des équivalents.

C'est au même titre qu'un équivalent d'acide phosphorique vaut, d'après les découvertes de Graham : tantôt 1 équivalent d'acide azotique, en formant un phosphate monobasique; tantôt 2 équivalents, en formant un phosphate bibasique; tantôt 3 équivalents, en formant un phosphate tribasique.

De même 1 équivalent de glycérine vaut, suivant les composés qu'il forme avec les acides : tantôt 1 équivalent d'alcool ordinaire, tantôt 2 équivalents, tantôt 3 équivalents du même alcool. En introduisant, par cette découverte et par celle des composés de la mannite et des sucres, la notion des alcools polyatomiques ou plurivalents dans la science, ainsi que M. Wurtz veut bien le rappeler, j'en avais formulé la théorie de la manière suivante : prenez l'une quelconque des réactions de l'alcool ordinaire, répétez-la 1 fois, 2 fois, 3 fois; associez-la 1 ou 2 fois avec une autre réaction; ou bien encore associez les réactions 3 à 3, et vous aurez tous les dérivés possibles d'un tel alcool. L'expérience des vingt années qui nous séparent de ces travaux n'a fait que confirmer et étendre les notions générales que je viens de rappeler. Mais quelle en est la conséquence, au point de vue qui nous occupe? C'est que la notion des équivalents multiples conduit précisément aux mêmes lois et aux mêmes prévisions que celle de la polyatomicité des éléments : les conséquences expérimentales, aussi bien que les notations, sont parallèles. La clarté plus grande de la notation d'équivalence multiple est tellement frappante, que les atomistes même y sont revenus. M. Wurtz nous parlait tout à l'heure de la *valence* inégale des corps simples ou composés. Valence ou équivalence, c'est la même idée et le même mot : je suis heureux de constater notre accord parfait à cet égard.

Mais, si nous sommes aujourd'hui d'accord sur les lois générales de la chimie, si nous arrivons à les exprimer à certains égards par les mêmes mots, espérons que cet accord s'étendra un jour plus loin : je veux dire que nous verrons disparaître des théories scientifiques ces hypothèses abstruses sur les atomicités latentes, sur les molécules détendues, sur le lieu véritable des atomes dans l'espace, sur les atomicités qui se saturent réciproquement au sein des corps simples, tantôt par suite de l'union réputée nécessaire de deux atomes antagonistes, tantôt par suite de l'accrochement réciproque des deux atomicités d'un même élément diatomique (mercure). Au lieu d'expliquer les phénomènes chimiques par ces êtres imaginaires, l'hydroxyle, le carboxyle, le sulfuryle, le carbonyle, nous verrons reparaître l'eau, l'acide formique, l'acide sulfurique, l'acide carbonique, seuls corps existant réellement, seuls corps capables d'entrer dans les réactions ou d'y prendre naissance. Ce jour-là, il n'y aura plus qu'une seule école en chimie, celle des lois et des connaissances positives, de même qu'il n'en existe qu'une seule dans les sciences définitivement constituées.

Certes, je ne prétends pas exclure l'imagination et l'hypothèse des recherches scientifiques; les conceptions fondamentales des diverses écoles chimiques ne diffèrent peut-être pas autant à cet égard que le suppose notre éminent confrère, qui semble accoutumé à comprendre les choses sous les formes exclusives d'un langage particulier. Mais là où nous différons, c'est

sur l'importance réelle de ces conceptions représentatives et sur la place qu'elles doivent occuper dans la connaissance humaine. M. Wurtz veut les identifier avec la science elle-même ; tandis que je pense, fidèle aux traditions de l'École française, qu'il convient de distinguer entre de telles conceptions et les lois scientifiques véritables.

Intervention de M. Fizeau (1).

M. Fizeau ne se croirait aucun droit à intervenir dans la question traitée par ses savants confrères, s'il n'avait entendu, parmi les arguments développés par M. Berthelot, un examen critique de la loi de Dulong et Petit, tendant à contester la valeur que les physiciens et les chimistes s'accordent généralement à attribuer à cette loi. M. Berthelot a insisté surtout sur cette circonstance, que les chaleurs spécifiques déterminées par Dulong et Petit ne restent pas les mêmes pour les différentes températures, mais qu'elles vont en croissant et d'une manière inégale pour les différents corps, à mesure que l'on considère des températures de plus en plus élevées. Après avoir réuni dans un tableau les différentes valeurs du produit des chaleurs spécifiques par les poids atomiques, pour divers corps, à des températures très-différentes, telles que : — 273 degrés, zéro, 500 et 1000 degrés, il fait remarquer que les écarts entre l'expérience ainsi calculée et la loi vont en augmentant à mesure que l'on s'éloigne de zéro.

M. Fizeau croit devoir faire observer que ces calculs sont faits dans des conditions telles que, selon lui, on ne peut en déduire que des conclusions incertaines.

En premier lieu, les expériences de Dulong et Petit ont été faites entre zéro et 100 degrés, d'une part, et entre zéro et 300 degrés, d'autre part, et ce n'est évidemment qu'entre ces limites que la valeur de la variation des chaleurs spécifiques peut être considérée comme connue. Que l'on s'éloigne un peu en dehors de ces limites, on aura peut-être encore des résultats assez probables ; mais quelles conclusions légitimes peut-on tirer de la considération de températures aussi éloignées des limites des expériences que les températures excessives considérées ci-dessus ?

En second lieu, la variation même des chaleurs spécifiques résultant des expériences étant obtenue par la différence de deux nombres très-voisins, affectés d'erreurs expérimentales notables et de signes quelconques, sa valeur ne peut comporter qu'une exactitude très-limitée, surtout lorsque chaque détermination n'a pas pu être répétée un grand nombre de fois. On peut citer à l'appui de cette remarque les difficultés rencontrées dans la détermination des coefficients de dilatation des corps solides, lorsqu'on veut obtenir avec précision le second coefficient, c'est-à dire la variation du coefficient de dilatation avec le changement de température, variation qui ne peut se déduire avec sûreté que de la moyenne de nombreuses expériences.

On remarquera cependant que, même dans les circonstances dont il s'agit, circonstances si propres à exagérer les écarts bien connus de la loi, le tableau montre de suite que les nombres correspondant à l'argent et à l'antimoine présentent une anomalie extraordinaire, anomalie qui disparaît aussitôt lorsqu'on divise par 2 les équivalents de ces métaux.

Il est donc permis de dire que les nouvelles critiques formulées devant l'Académie contre la loi de Dulong et Petit ne paraissent pas de nature à modifier notablement le sens et la portée de cette loi, confirmée, d'ailleurs, et étendue par les recherches de M. Regnault ; elles doivent avoir encore moins pour résultat de faire rejeter cette loi comme une illusion qu'il faudrait attribuer à la rencontre fortuite de nombres quelconques.

M. Fizeau croit exprimer, dans cette circonstance, le sentiment du plus grand nombre des physiciens, en rendant un nouvel hommage à la haute valeur et à la grandeur durable de la découverte de Dulong et Petit, de laquelle il semble permis de dire qu'elle s'imposera toujours sans qu'il soit possible de s'en affranchir, dans toutes les recherches relatives aux théories atomiques et à la constitution moléculaire des corps.

(1) Même séance du 4 juin.

Réponse à M. Fizeau

Par M. Berthelot (1).

Je ferai observer à notre savant confrère que j'ai rendu aussi hautement justice que lui à la conception de Dulong et Petit, et à la pénétration avec laquelle ils ont démêlé une loi au milieu de données si peu concordantes. Leur loi, comme je l'ai déclaré dès le début de cette discussion, n'est pas une illusion; mais elle n'est vraie et rigoureuse que pour les gaz, seuls corps dont les états moléculaires soient strictement comparables : la théorie mécanique de la chaleur nous en donne alors la raison et le sens, en nous montrant quelles relations nécessaires existent entre les chaleurs spécifiques des gaz simples et leurs densités gazeuses. Lorsqu'on passe à l'état solide, cette nécessité disparaît, et s'il subsiste encore certains rapprochements dans des séries de corps assez analogues pour subir des changements parallèles, ces rapprochements ne sont pas nécessairement communs à tous les éléments. En fait, pour la plupart des solides, on n'observe qu'une approximation assez grossière, entre des nombres qui varient de 5, 2 à 6, 9 dès la température ordinaire, et dont l'écart s'accroît beaucoup avec la température, même sans sortir des limites des observations des physiciens. Il n'est pas indispensable d'invoquer ici ces nombres extrêmes que j'avais cités dans la liberté d'une discussion orale, mais avec des réserves expresses, et plutôt comme propres à montrer la marche des phénomènes que comme des valeurs effectives. Les discordances sont assez grandes entre les chaleurs spécifiques des métaux, dans la mesure des valeurs réellement observées, pour autoriser mes remarques. Certains corps simples, tels que le carbone, dont l'état physique diffère beaucoup de ceux des autres éléments, possèdent une chaleur spécifique absolument divergente. Dans ces conditions. je ne vois aucune raison théorique qui empêcherait certains métaux, tels que le cadmium et le mercure, dont la chaleur spécifique serait probablement la même que celle des autres éléments gazeux sous le même volume, attendu qu'ils obéissent, dans l'état gazeux, aux mêmes lois mécaniques ; je ne vois, dis-je, aucune raison théorique qui empêcherait de tels métaux d'acquérir vers zéro, dans l'état solide, une chaleur spécifique double des autres, sous des poids équivalents, et cela en raison de la diversité des travaux accomplis depuis l'état gazeux.

Entre les poids atomiques déduits des chaleurs spécifiques solides, quantités variables avec la température, dont la signification théorique est obscure, et qui ne sont pas les mêmes pour les divers éléments, et les poids atomiques que l'on déduit des densités gazeuses, quantités constantes et qui répondent à des lois physiques bien définies, il y a, je le répète, contradiction formelle ; or, je pense que les chaleurs spécifiques des gaz pourraient seules être invoquées avec certitude dans cette question, comme se conformant seules à une loi physique rigoureuse.

RAPPORT SUR UN PROJET DE MER INTÉRIEURE

A EXÉCUTER DANS LE SUD DE LA TUNISIE ET DE LA PROVINCE DE CONSTANTINE

PROJET PRÉSENTÉ PAR M. ROUDAIRE

(*Commissaires :* MM. Dumas, Daubrée, Jurien de la Gravière, Paris, Yvon Villarceau et Favé, *rapporteurs.*)

Rapport de M. Favé (2).

Depuis que la domination française s'est étendue dans la province de Constantine jusqu'à la ville de Biskra, l'attention de plusieurs observateurs s'est portée sur les dépressions du sol, très-caractérisées, qui commencent à 50 kilomètres environ au sud de l'Aurès, c'est-à-

(1) Même séance du 4 juin.

(2) Séance du 21 mai.

dire aux abords du Sahara, et qui s'étendent de l'ouest à l'est. M. Virlet d'Aoust avait supposé, dès 1845, de la mesure des pentes d'une rivière aboutissant au chott Mel-Rir, que le fond de ce chott devait être au-dessous du niveau de la Méditerranée. En 1849, M. Dubocq, ingénieur des Mines, a démontré, par une très-nombreuse série d'observations barométriques, publiées en 1853, cette singulière anomalie, que M. le capitaine Vuillemot a confirmée en 1856. Il était réservé à M. Roudaire, capitaine d'état-major, de rendre le fait incontestable et de déterminer la profondeur, avec le degré d'exactitude que M. Yvon Villarceau a constaté dans son Rapport.

Après avoir pris pour point de départ l'embouchure d'un des deux petits cours d'eau qui tombent dans la mer au fond du golfe de Gabès, M. Roudaire traversa le seuil de Gabès haut de 46 mètres, puis arriva à la dépression d'un chott dont il estime la surface, par aperçu, à 5,000 kilomètres carrés. Il est parvenu ensuite, en escaladant un second seuil qui a 45 mètres de hauteur totale, le seuil de Kritz, à la dépression du chott Rharsa, situé à l'est du chott Mel-Rir, dont il n'est séparé que par deux élévations de petite hauteur. Ces deux élévations peu sensibles limitent le chott Asloudj, dont la surface ne dépasse pas 80 kilomètres carrés. La surface du chott Rharsa a été évaluée à 1,350 kilomètres carrés. Celle du chott Mel-Rir, qui a été entourée d'un polygone de nivellement, contient 6,700 kilomètres carrés. Les trois cuvettes que forment les chotts el Djerid, Rharsa et Mel-Rir n'ont pas encore été parcourues en tous sens; mais M. Roudaire a conclu de diverses observations que la profondeur moyenne des deux chotts Mel-Rir et Rharsa ne devait point être inférieure à 24 mètres. Le petit chott el Asloudj, qui est intermédiaire, n'a qu'une profondeur moyenne de 1 à 2 mètres, ce qui le fait considérer, dans son ensemble, comme un seuil peu élevé entre les deux grands lacs. Si l'on admet que ce seuil ait été percé par une tranchée de profondeur convenable, et que l'eau de la mer ait été amenée depuis le golfe de Gabès jusqu'à l'entrée du chott Rharsa, la mer remplirait ce chott, ainsi que le chott Mel-Rir, et la profondeur d'eau serait suffisante dans les deux lacs pour que tous les navires y puissent naviguer. Les objets de commerce pourraient aller de là dans les ports du monde sans transbordement.

Tel est le point de départ d'un projet de mer intérieure vers lequel M. Roudaire a eu les yeux fixés pendant tous ses travaux; il s'est plu à en voir l'exécution comme chose facile, sans se laisser décourager par aucune entrave. L'entreprise, en la supposant réalisée, ne présenterait certainement pas des avantages commerciaux comparables en quoi que ce soit à ceux du percement de l'itshme de Suez. Les produits de l'Afrique centrale, transportés à dos de chameau à travers le désert, ne semblent pas devoir être assez abondants pour fournir au chargement d'un grand nombre de navires. On ne saurait douter, néanmoins, que si les produits de l'Afrique centrale n'avaient plus à supporter les frais d'un aussi long transport par terre, leur prix serait notablement abaissé et leur consommation augmentée. Mais aucun chiffre un peu exact, aucune donnée statistique de quelque précision ne nous met en état d'apprécier le développement commercial qui proviendrait du perfectionnement des voies de communication. Il y aurait un avantage incontestable; c'est à cela que se borne ce que nous en savons. Des considérations d'un autre ordre ne laissent aucun doute sur les améliorations qui résulteraient d'une mer intérieure contenant les 13,230 kilomètres carrés des trois chotts, au point de vue climatérique et sous le rapport de la fertilité du sol.

M. Tyndall s'est occupé, il y a quelques années, de déterminer l'action que la vapeur d'eau exerce sur la chaleur rayonnante. Il a établi que, même avec complète transparence à la lumière, la vapeur d'eau absorbe la chaleur rayonnante en quantité très-notable. La vapeur d'eau jouit de cette propriété absorbante beaucoup plus que l'air auquel elle est mélangée, quelle que soit sa faible proportion; et son pouvoir absorbant augmente à peu près proportionnellement à sa masse.

M. Tyndall n'a pas manqué de faire ressortir l'influence que la vapeur d'eau invisible contenue dans l'air exerce sur la température, le jour comme la nuit, et il a pu conclure immédiatement de là à son influence sur la vie des plantes. C'est ainsi qu'après avoir mesuré directement la quantité de chaleur absorbée par de très-petites quantités de vapeur d'eau mélangées avec l'air dans les tubes de ses expériences, il a été autorisé à dire : « En considérant la terre comme une source de chaleur, on pourra admettre comme certain que 10, au moins, pour 100

de la chaleur qu'elle tend à rayonner dans l'espace sont interceptés par les dix premiers pieds d'air humide qui entourent sa surface. » M. Tyndall a tiré de là cette conséquence : « La suppression, pendant une seule nuit d'été, de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère qui couvre l'Angleterre serait accompagnée de la destruction de toutes les plantes que la gelée fait périr. »

Ce n'est pas seulement le refroidissement de la nuit qui est augmenté à la surface du sol par la sécheresse de l'air, c'est encore la chaleur du jour; de sorte que les variations de température produites en vingt-quatre heures deviennent parfois très-grandes et très-préjudiciables à la végétation d'un grand nombre de plantes. Or, nous pouvons appliquer ces considérations à la région des chotts, où M. Roudaire a constaté, dans son expédition de 1874-1875, des chaleurs de 25 degrés pendant le jour et des froids de 8 degrés au-dessous de zéro pendant la nuit. On ne saurait plus s'étonner, après cela, que les terrains compris entre les pentes sud de l'Aurès et les chotts produisent très-peu, quoiqu'ils soient en eux-mêmes favorables à la végétation. Si l'on admet, comme M. Roudaire, d'accord sur ce point avec tous les explorateurs des chotts, que leurs cavités aient formé autrefois des lacs salés, desséchés peu à peu pendant la période des temps historiques, on aura l'explication des changements survenus dans la production du sol de la province de Constantine et de la Tunisie, depuis l'époque de la domination romaine, où la province d'Afrique était beaucoup plus peuplée et beaucoup plus fertile que dans le temps actuel.

M. Roudaire a recherché des résultats d'observation d'où il pût conclure quelle serait la hauteur de la couche d'eau évaporée, après la réalisation de la mer intérieure. Il a trouvé ces renseignements dans les expériences faites aux lacs amers que traverse, comme on sait, le canal de Suez. Au moment du remplissage des lacs amers, on construisit un déversoir destiné à régler l'introduction des eaux de la Méditerranée. Du 7 au 14 juillet, le déversoir n'avait fonctionné qu'avec un petit nombre d'aiguilles levées, et le niveau était resté stationnaire dans les lacs. L'introduction avait été réglée à 3,540,942 mètres cubes environ, soit, en chiffres ronds, à 4,000,000 de mètres cubes par jour. Ce dernier chiffre donne donc la quantité d'eau absorbée par l'évaporation qui, d'après la surface correspondante, produisait $0^{m}.003$ à $0^{m}.0035$ de dénivellation pendant vingt-quatre heures, et cela dans le mois le plus chaud de l'année. Toutes les observations faites depuis cette époque ont donné sensiblement les mêmes résultats, et l'on doit admettre, avec les ingénieurs de la Compagnie de Suez, une moyenne générale de $0^{m}.003$ par jour, soit 1 mètre par an. M. Roudaire a ajouté, comme conclusion à en tirer pour son projet :

« Le bassin des chotts et l'isthme de Suez étant à peu près situés sous la même latitude et jouissant d'un climat absolument analogue, nous devons admettre que l'évaporation qui se produira sur la mer intérieure sera la même que celle qui a été observée aux lacs amers. Le chiffre de $0^{m}.003$ est la moyenne générale de l'année. Les observations que nous avons faites dans les chotts avec l'évaporomètre de Piche nous ont prouvé que ce chiffre est au moins doublé les jours de sirocco. »

Non-seulement la vapeur d'eau qui serait ainsi répandue dans l'air servirait de réservoir pour la chaleur émanée de la terre ou du soleil, mais elle aurait encore un autre mode d'action pour opérer des modifications climatériques. L'air et sa vapeur mis en contact avec les parties élevées, partant refroidies, des monts Aurès ou des autres montagnes de l'Algérie, auraient leur température abaissée en vertu de cette cause, et cet effet serait accru par le rayonnement de la vapeur d'eau vers les espaces célestes, car ce rayonnement s'opérerait presque sans entrave à la hauteur où l'air du dessus, devenu moins dense, est froid et sec. Sous l'influence de cette double cause, la vapeur d'eau se condenserait en pluie ou en neige et servirait à alimenter des cours d'eau qui couleraient en permanence dans les lits actuellement desséchés pendant une grande partie de l'année. On verrait jaillir du sol, par la même cause, des sources qui n'existent plus. La vapeur d'eau, en se reformant sur le parcours des cours d'eau, étendrait son influence sur les deux versants des montagnes jusqu'à des contrées éloignées des chotts. On reconnaîtra, en calculant le volume et le poids des masses d'eau mises en mouvement par l'évaporation, que ces considérations n'ont rien de chimérique. Les 13,230 kilomètres carrés donnent 39,690,000,000 de kilogrammes d'eau par vingt-quatre heures,

enlevés par l'évaporation, c'est-à-dire 39,690,000 mètres cubes. On voit qu'il y a là de quoi former des sources et alimenter des ruisseaux ou des rivières. M. Roudaire a calculé que la quantité de vapeur correspondante répandue dans un air dont la pression barométrique serait de $0^{m}.760$ et la température de 12 degrés recouvrirait la superficie totale de la Tunisie et de l'Algérie d'une couche d'air, à demi saturé, qui aurait 24 mètres de hauteur. Remarquons que ce calcul comprend seulement la quantité de vapeur formée pendant vingt-quatre heures. Le vent du sud dit *sirocco,* si désastreux actuellement, parce qu'il est très-sec, produirait à la surface des lacs une évaporation bien supérieure à cette moyenne et perdrait d'autant plus de ses effets nuisibles. Remarquons, en effet, que ce même vent, qui détruit la végétation en Algérie, est fertilisant pour le territoire de la France, à cause de la vapeur d'eau dont il se charge en traversant la Méditerranée.

Des avantages si considérables qui résulteraient de l'eau de la mer amenée dans les chotts expliquent et légitiment la persévérance avec laquelle M. Roudaire en a poursuivi l'idée sans se laisser arrêter par aucune des difficultés qui se sont présentées. Le plus grand des obstacles provient de ce que le chott el-Djerid, le plus voisin du golfe de Gabès, n'a pas comme les deux autres le fond de sa cuvette au-dessous, mais au contraire au-dessus du niveau de la mer. La surface du terrain est ondulée; elle s'élève jusqu'à 20 mètres ou même plus, sur certains points, pour descendre jusqu'au zéro sur d'autres points. M. Roudaire a apprécié par des moyens d'estime un peu vagues que la hauteur moyenne du fond peut être de 6 mètres au-dessus du niveau de la mer. Nonobstant cet obstacle, M. Roudaire ne renonça pas à l'espoir de pouvoir faire arriver l'eau de la mer dans le chott el Djerid pour la déverser ensuite dans les deux autres chotts. Il croit avoir trouvé pour cela un point d'appui dans la nature du fond, ou, pour parler plus exactement, dans l'existence d'une couche aquifère placée à une petite profondeur au-dessous du sol.

Sans se prononcer, dès aujourd'hui, avec des documents insuffisants, sur l'avant-projet de mer intérieure, tel que M. Roudaire l'a conçu, votre Commission reconnaît avec lui la nécessité préalable d'exécuter dans le lit du chott el-Djerid des sondages destinés à faire connaître la nature du sous-sol. On devrait avoir en vue, dans l'exécution de ces sondages, d'apprécier aussi les difficultés d'exécution d'un canal destiné à amener directement l'eau de la mer au chott Rharsa, dans le cas où le sol du chott el-Djerid ne pourrait pas être abaissé par l'écoulement des eaux souterraines, ainsi qu'on l'a supposé. Si l'entreprise conçue par M. Roudaire se continue, de nouvelles opérations de nivellement, appuyées sur les résultats déjà acquis, devront être étendues à travers les trois chotts pour donner plus exactement la mesure de leur capacité. Des sondages devront être exécutés en outre dans les trois seuils qui séparent le golfe de Gabès du chott el-Djerid, celui-ci du chott Rharsa et le chott Rharsa du chott Mel-Rir.

Le projet d'introduire l'eau de la mer dans les chotts du désert de l'Afrique peut sembler aussi d'une réalisation difficile en se plaçant au point de vue des dépenses qu'il entraînerait; mais nous ne devons point perdre de vue que l'industrie est entrée, depuis un temps bien court, dans une nouvelle ère où sa puissance grandit avec rapidité. Depuis que l'homme a acquis le moyen de faire travailler la chaleur à son profit, les richesses, qui sont des produits du travail accumulés, ont augmenté dans une proportion considérable. Ce mouvement n'est pas prêt de s'arrêter. De même que le canal de Suez n'aurait pu être fait, tel qu'il est, dans un temps antérieur au nôtre, les générations qui nous suivront mèneront à bonne fin des entreprises qui seraient, au moment présent, inexécutables.

Conclusions. — En résumé, l'eau ramenée, par quelque moyen que ce soit, dans les chotts qu'elle a autrefois remplis, près du versant sud de l'Aurès, exercerait, sans nul doute, une très-favorable influence sur de vastes contrées actuellement presque désertes; elle ferait pénétrer graduellement la civilisation européenne vers le centre d'un continent livré à la barbarie.

Si les nouvelles études dont nous avons signalé la nécessité doivent amener un jour la réalisation du projet dont nous venons de nous occuper, M. Roudaire aura eu l'incontestable mérite de l'avoir conçu et d'en avoir, le premier, provoqué l'exécution par des travaux

sérieux. En conséquence, votre Commission vous propose d'accorder l'encouragement de vos éloges à M. Roudaire, comme une récompense due à sa vaillante et généreuse entreprise.

Les conclusions du Rapport sont adoptées.

M. le général FAVÉ propose d'adresser les deux Rapports aux ministres compétents.

La proposition de M. le général Favé est mise aux voix et adoptée.

M. DUMAS, au nom de M. Daubrée et au sien, déclare que, tout en s'associant aux conclusions du Rapport, en rendant justice au zèle et au courage du capitaine Roudaire, et en désirant même que ses études soient continuées, ils ont fait, comme membres de la Commission, quant au fond de la question, des réserves expresses sur la convenance, l'utilité et la possibilité de l'établissement d'une mer intérieure dans les chotts.

M. le rapporteur (1) n'insiste pas assez sur les graves obstacles que le projet peut rencontrer; il suppose qu'une mer intérieure, communiquant avec la mer par des coupures comparativement étroites, ne se dessécherait pas, qu'elle constituerait un golfe permanent; que ses vapeurs profiteraient aux contrées voisines et ne seraient pas emportées vers la mer par les vents; que, sous cette seule influence, le climat de la partie orientale de l'Algérie et de la Tunisie retrouverait son ancienne fertilité; qu'il en serait modifié d'une manière avantageuse, au point de vue de l'hygiène. Ce sont là des hypothèses que, dans l'état actuel des données de la question, MM. Daubrée et Dumas n'ont pas cru pouvoir accepter, et qui les ont empêchés d'accorder leur approbation au Rapport, tout en adoptant ses conclusions, mais en réclamant de nouvelles et sérieuses études à tous ces points de vue.

Séance du 28 mai. — M. D'ABBADIE, après la lecture du procès-verbal, s'exprime ainsi :

Le dernier *Compte-rendu* contient des paroles de M. Dumas dont la première partie seulement a été prononcée dans la séance. Je remercie M. le secrétaire perpétuel d'avoir ainsi affirmé le bon précédent qui nous permet d'ajouter, à la réflexion, des considérations oubliées au moment de l'improvisation, car il m'est arrivé parfois d'omettre, en pareil cas, un de mes arguments les plus probants; je le remercie surtout pour m'avoir fourni l'occasion de répondre aux deux objections présentées :

Si le chott Mel-Rir communiquait avec la mer, il en reprendrait forcément le niveau à mesure que ses eaux baisseraient par l'évaporation : c'est là un principe élémentaire de géographie physique, et l'étroitesse du canal de communication n'aurait à cet égard d'autre effet que de créer un courant sensible; elle n'amènerait pas un dénivellement, encore moins un desséchement.

Quant aux vapeurs émises par les chotts, il est bien peu probable qu'elles se borneraient toujours à en suivre les surfaces pour se rendre à la Méditerranée sans s'épandre sur les terrains voisins. Le vent du sud, qui est fréquent dans ces parages, pousserait souvent ces vapeurs vers les monts Aurès, où elles s'arrêteraient sous forme de pluie ou, au moins, de brouillard, et, dans ces deux cas, la température serait rendue plus égale et le climat serait heureusement modifié au point de vue de l'agriculture. On ne saurait préjuger le contraire, à moins que des expériences précises et multipliées ne viennent démontrer que l'évaporation est minime dans la contrée dont il s'agit. Or, les quelques expériences de M. Roudaire tendent à prouver le contraire.

Du reste, et tout en applaudissant au projet grandiose de cet officier, je me joins à mes confrères MM. Dumas et Daubrée pour émettre le vœu que ce projet soit étayé par des études, continuées pendant une année entière, sur la quantité de l'évaporation et, en outre, sur le régime des vents quant à leur intensité et à leur direction dans la région des chotts.

---

(1) Cette seconde partie ajoutée après coup par M. Dumas, n'a pas été prononcée dans la séance du 21 mai.

— M. Yvon Villarceau prend la parole après M. d'Abbadie :

A la suite du rapport de M. Favé, M. Dumas a présenté, en son nom et au nom de M. Daubrée, des considérations auxquelles M. le rapporteur n'aura pas jugé nécessaire de répondre.

Mais le dernier *Compte-rendu* contient une déclaration des mêmes membres, à laquelle il eût sans doute été fait réponse, si elle s'était produite dans les mêmes termes, pendant la séance. Comme cette Note est de nature à infirmer les conclusions du rapport, bien que les auteurs déclarent s'associer à ces conclusions, il me paraît nécessaire de présenter quelques remarques.

MM. Dumas et Daubrée font des réserves expresses sur la *convenance*, l'*utilité* et la *possibilité* de l'établissement d'une mer intérieure dans les chotts. Sur les deux premiers points, la *convenance* et l'*utilité*, nos éminents confrères me paraissent être en contradiction avec eux-mêmes. En effet, ils déclarent s'associer aux conclusions du rapport; or, ces conclusions sont :

« En résumé, l'eau ramenée, par quelque moyen que ce soit, dans les chotts qu'elle a autrefois remplis près du versant sud de l'Aurès, exercerait, *sans nul doute*, une très-favorable influence sur de vastes contrées actuellement presque désertes; elle ferait pénétrer graduellement la civilisation européenne vers le centre d'un continent livré à la barbarie. »

Il semble qu'admettre ces conclusions c'est reconnaître la *convenance* et l'*utilité*, etc.

Quant à la *possibilité*, M. le rapporteur n'a pas manqué de présenter les réserves unanimes de la Commission en termes qui lui sont propres et n'en sont pas moins significatifs. (Voir les quatorze dernières lignes de la page 681.) Les réserves particulières à deux membres de la Commission étaient donc inutiles.

Dans la deuxième partie de la Note, il est dit que M. le rapporteur *suppose qu'une mer intérieure, communiquant avec la mer par des coupures comparativement étroites, ne se dessécherait pas.....*

Une telle supposition eût été, de la part de M. le rapporteur, l'expression d'une naïveté qu'auraient partagée les membres de la Commission qui n'ont pas cru devoir reproduire leurs réserves dans une Note en dehors du rapport. En effet, il a toujours été entendu que la section et la pente définitives d'un canal de communication avec la mer seraient réglées de manière à introduire dans les chotts une quantité d'eau précisément égale à celle que l'évaporation en ferait disparaître.

La Note que nous critiquons se termine par la reproduction de la nécessité de *nouvelles* et *sérieuses études :* inutile de faire remarquer que ces études sont expressément réclamées par M. le rapporteur.

— M. de Lesseps, tout en respectant les réserves exprimées par la minorité de la Commission, déclare qu'il maintient toujours son opinion favorable sur la convenance, l'utilité et la possibilité du remplissage de la mer intérieure, d'après l'expérience qu'il a déjà faite de travaux analogues.

— M. Favé ajoute les remarques suivantes :

La Note insérée dans le dernier *Compte-rendu*, à la suite du rapport sur la mer intérieure de l'Algérie, par M. Dumas, au nom de M. Daubrée et au sien, contient un passage ainsi conçu :

« Que sous cette influence (des vapeurs d'eau) le climat de la partie orientale de l'Algérie et de la Tunisie en serait modifié d'une manière avantageuse au point de vue de l'hygiène. »

La Note de MM. Dumas et Daubrée ayant attribué cette assertion au rapport dont je suis l'auteur, je crois devoir faire observer qu'il ne renferme rien de pareil.

— M. Dumas, dans les observations que l'Académie vient d'entendre, retrouve les opinions déjà émises par ses confrères pendant de longues discussions auxquelles la question a donné lieu au sein de la Commission. M. Daubrée et lui auraient vivement désiré que la Commission, laissant de côté la question obscure et controversée de l'établissement d'une mer inté-

rieure, n'ajoutât rien au savant rapport de notre confrère M. Yvon Villarceau sur les opérations géodésiques et topographiques du capitaine Roudaire. La majorité de la Commission en ayant jugé autrement et n'ayant pas tenu compte de leur avis, ils devaient l'énoncer publiquement devant l'Académie (oui, mais non après coup), pour dégager leur responsabilité. M. Dumas, sans entrer dans un détail inutile, se borne à dire qu'ils s'y maintiennent et que leurs remarques subsistent.

DE L'EMPLOI DE L'OXYGÈNE A HAUTE TENSION

COMME

PROCÉDÉ D'INVESTIGATION PHYSIOLOGIQUE : DES VENINS ET DES VIRUS

Par M. P. Bert.

J'ai annoncé, il y a quelques années, que l'oxygène à haute tension détermine rapidement la mort de tous les êtres vivants ou, pour aller de suite au fond des choses, de tous les éléments anatomiques, qu'ils soient isolés, comme il arrive pour les corpuscules du sang et les êtres microscopiques, ou groupés en tissus constitutifs d'organes complexes. Portant spécialement mon attention sur les phénomènes si divers, désignés sous le nom de *fermentation* (1), j'ai établi que toutes celles dont la condition d'apparition est la présence d'un être vivant (putréfaction, acétification du vin, fermentation alcoolique, etc.) sont arrêtées définitivement par l'action, même transitoire de l'oxygène comprimé, tandis que les fermentations dues à l'action d'une matière dissoute (diastase, pancréatine, myrosine, émulsine, etc.) résistent parfaitement à cette influence.

« Cette méthode nouvelle d'analyse, ajoutais-je dans mon dernier Mémoire, pourra être utilement appliquée à l'étude des problèmes qui divisent encore les physiologistes. Le sang charbonneux, le sang des maladies infectieuses, les liquides pathologiques, les virus, les venins, doivent-ils leur action à des corpuscules analogues aux vrais ferments ou à une altération des liquides agissant à la manière d'un ferment diastasique? Les résultats constatés après le séjour dans l'air comprimé devront apporter sur cette question des lumières nouvelles. »

Je viens rendre compte aujourd'hui à l'Académie de quelques-uns de ces résultats.

Maturation et blettissement des fruits. — Pour commencer par un exemple fort simple de l'application de cette nouvelle méthode, je parlerai d'abord de la maturation et du blettissement des fruits. L'expérience montre que, après un séjour de quelques heures dans l'oxygène comprimé, les fruits dont la maturation peut se faire en dehors de l'arbre se conservent indéfiniment, mais sans continuer à mûrir; tandis que les fruits susceptibles de blettir subissent cette modification dans l'oxygène comprimé lui-même, et cela avec plus de rapidité qu'à l'air libre. Il est donc ainsi démontré : 1° que la maturation est le fait d'une évolution cellulaire; 2° que le blettissement est dû soit à l'action d'un ferment soluble, antérieurement fabriqué par les cellules du fruit, soit à une oxydation directe de certaines substances.

Venins. — J'ai expérimenté sur le venin du scorpion. Ce venin, soit liquide, soit desséché et redissous dans l'eau, résiste parfaitement à l'oxygène comprimé. On sait, du reste, que les venins doivent leur action à des substances chimiques comparables aux alcaloïdes végétaux.

Virus. — 1° *Vaccine et morve.* — L'étude des virus est évidemment beaucoup plus intéressante; je l'ai commencée par le vaccin et la morve. Du liquide vaccinal frais, soumis pendant

(1) *Comptes-rendus*, séance du 28 juin 1875.

plus d'une semaine à l'influence de l'oxygène aux plus hautes tensions (correspondant à environ 50 atmosphères d'air), avait gardé toute sa vertu. De même du pus morveux placé dans des conditions semblables a tué les chevaux auxquels on l'a inoculé. Il y a plus, l'oxygène comprimé ayant tué les agents vivants qui les auraient fait se putréfier, ces virus ont pu être conservés en pleine activité pendant un temps très-long, au milieu des chaleurs de l'été.

Donc, ni la morve ni le vaccin ne doivent leurs propriétés virulentes à des êtres vivants ou à des cellules vivantes; il y a là une matière qui se rapproche, par ce caractère, des substances diastasiques.

Cette conclusion ne me semble pas du tout en contradiction avec les expériences par lesquelles M. Chauveau a montré que l'action virulente des liquides vaccinal et morveux réside dans les corpuscules qu'on y voit suspendus. Il se peut que la matière toxique soit en effet en cet état particulier de précipitation; il se peut encore que, bien que dissoute, elle imprégne exclusivement ces petits corps, comme l'hématocristalline du sang, si soluble dans le sérum, se fixe cependant exclusivement sur les globules. Mais il est certain que ces corpuscules, véhicules de la virulence, ne sont pas des êtres vivants et ne se comportent pas comme tels dans les organismes où ils sont inoculés.

Charbon ou sang de rate. — Les travaux de M. Davaine ont fait accepter généralement par les pathologistes l'idée que le charbon est dû au développement dans le sang de myriades de petits êtres désignés sous le nom de *bactéridies* : il y aurait là une sorte de maladie micro-parasitaire, ou mieux, une sorte de fermentation intra-sanguine déterminant la mort.

Mais l'emploi de l'oxygène comprimé ne semble pas venir à l'appui de cette manière de voir. En effet, du sang charbonneux, soumis en couche très-mince à de très-hautes tensions d'oxygène, avait conservé sa virulence, qui se manifestait par la mort, pendant plusieurs générations successives des cochons d'Inde inoculés. Or, le sang de ces animaux ne contenait plus de bactéridies (1).

Mais, avant de poser des conclusions en une matière qui a été et est encore l'objet de controverses, j'ai voulu essayer d'une méthode toute différente, et voici l'expérience que j'ai instituée :

Du sang charbonneux chargé de bactéridies m'ayant été envoyé par M. Trasbot, professeur à l'École d'Alfort, je l'additionnai goutte à goutte, et avec précaution, d'alcool absolu, jusqu'à quadrupler environ le volume du liquide primitif; je filtrai l'espèce de bouillie ainsi obtenue et fis dessécher rapidement dans le vide le coagulum bien lavé à l'alcool. Or, un fragment de cette matière sèche, introduit sous la peau d'un cochon d'Inde, le tua en moins d'un jour; le sang de cet animal fit périr de même un autre cochon d'Inde et même un chien, et cette virulence manifeste fut suivie pendant plusieurs générations consécutives, le cochon d'Inde servant pour ainsi dire de terrain de culture pour le virus, et le chien, beaucoup plus résistant, de réactif pour ce virus; or, le sang virulent ne contenait plus de bactéridies depuis l'animal intoxiqué par le précipité alcoolique.

Je suis allé plus loin : le précipité alcoolique étant repris et épuisé par l'eau, je me suis assuré que ce liquide entraîne en dissolution le principe virulent, qu'on peut encore précipiter sous forme de flocons blancs très-légers, par une nouvelle addition d'alcool. Mais il faut avouer que ces traitements successifs semblent diminuer son intensité, car le dernier précipité s'est montré incapable de tuer les chiens, et les cochons d'Inde eux-mêmes ne sont morts que pendant trois générations successives.

Il serait, je crois, prématuré de conclure de ces expériences autre chose que ceci : il existe dans le sang charbonneux un principe toxique et virulent qui résiste à l'action de l'oxygène comprimé et de l'alcool et qui peut être isolé à la façon des diastases. C'est là le fait dominant sur lequel je désire appeler aujourd'hui l'attention. Maintenant, cette matière serait-

---

(1) Je dois dire que, vu la difficulté de se procurer du sang charbonneux frais, je n'ai pu faire qu'une fois cette expérience.

elle, quand on considère le sang charbonneux intact, condensée sur les bactéridies elles-mêmes? Aurait-elle été formée au début, sécrétée, pour ainsi dire, par les bactéridies, et jouirait-elle alors d'une propriété inconnue jusqu'ici pour les produits de sécrétion, celle de se multiplier dans les corps vivants? Sa virulence serait-elle autre chose que celle des bactéridies, en telle sorte que le sang charbonneux recélerait deux causes de mort? Ce sont là des questions dont je poursuis l'étude. Je voulais même attendre, pour présenter mes expériences à l'Académie, d'y voir un peu plus clair parmi ces obscurités, mais mon éminent maître, M. Pasteur, m'ayant fait l'honneur de citer des résultats très-sommairement rapportés dans les *Comptes-rendus de la Société de biologie,* j'ai cru de mon devoir de les faire connaître avec quelques détails à l'Académie.

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

Sur la décomposition de l'essence de térébenthine par une forte chaleur.

Par M. G. Schultz.

L'essence de térébenthine purifiée par distillation et bouillant entre 158 et 161 degrés fut décomposée en faisant passer ses vapeurs à travers un tube en fer chauffé au rouge. Dans le tube resta beaucoup de charbon; des gaz et des vapeurs de matières très-volatiles s'échappèrent et dans le récipient bien refroidi on recueillit un goudron noir qui fut soumis à la distillation fractionnée. Le point d'ébullition monta d'une manière constante depuis 100 degrés environ jusqu'à 360 degrés, après on continua à chauffer jusqu'à ce qu'un fourneau à gaz de dix-huit becs ne fît plus rien passer. Les produits furent recueillis de 10 à 10 degrés. Après une trentaine de distillations les diverses matières s'étaient bien séparées. Dans les produits passant avant 200 degrés l'auteur trouva la *benzine*, le *toluène*, le *xylène* (modification méta et para, la première en plus grande quantité) et de l'essence de térébenthine inaltérée.

Des huiles passant entre 200 et 300 degrés se sépara un corps cristallisé qui fut reconnu comme *naphtaline.*

Les fractions passant au-dessus de 300 degrés se prirent bientôt en une masse solide; les dernières parties se présentèrent sous forme d'une résine brun foncé et dans la cornue il resta une poix noire, brillante et cassante à laquelle l'alcool ne retira plus rien. La fraction de 300 à 320 degrés fut exprimée entre du papier Joseph et recristallisée dans l'alcool; on obtint un corps cristallisant en petites lamelles brillantes fusibles à 211 degrés qui, par ses réactions et sa transformation en anthraquinone, se démontra être de l'*anthracène.* On évapora les eaux-mères, on les additionna d'un peu d'eau et on obtint de petites lamelles fusibles à 95 degrés. Pour prouver leur identité avec le *phénanthrène,* une petite quantité de l'hydrocarbure fut oxydée par l'acide chromique dissous dans l'acide acétique cristallisable, le produit de la réaction versé dans l'eau, filtré au bout de quelque temps et lavé d'abord avec de l'eau, puis avec une dissolution concentrée de sulfite acide de soude. Une partie restée insoluble fut reconnue comme anthraquinone; la liqueur filtrée, additionnée d'une dissolution de bichromate de potasse dans l'acide sulfurique étendu, laissa précipiter un corps jaune qui, recristallisé dans l'alcool, se présenta sous forme d'aiguilles jaunes fusibles à 198 degrés; c'était donc de la phénanthrène-quinone et la présence du phénanthrène était ainsi démontrée.

Les parties passant entre 320 et 360 degrés contenaient de l'anthracène et la *méthylanthracène*, dont l'identité fut constatée par la formation de l'acide anthraquino-carbonique à côté de l'anthraquinone.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. X, p. 113.)

Sur la chrysoïdine, nouvelle matière colorante orange.

Par M. Otto N. Witt.

L'auteur désigne sous le nom générique de *chrysoïdines* une classe de belles matières colorantes jaunes orangé qui se forment par l'action des bases métadiamidées sur les sels des combinaisons diazoïques. Le premier représentant de cette série, la *phénylphénylènechrysoïdine*, a été observé presque simultanément en décembre 1875 par M. Caro qui l'obtint par l'action de la phénylènediamine sur le diazoamidobenzol et par l'auteur qui le prépara de son côté en janvier 1876 en faisant réagir les sels du diazobenzol sur la même base, et qui introduisit, peu après, sa fabrication en grand dans les ateliers de MM. Williams, Thomas et Dower, à Brentford, près de Londres. En février 1877, M. Hofmann analysa le produit commercial, publia sa composition, décrivit quelques sels et en réalisa de son côté la synthèse. Cette publication détermine maintenant M. Witt à communiquer les résultats qu'il a obtenus dans l'étude de ce corps. MM. Caro et Griess, d'autre part, continuent l'examen des homologues et des analogues de la chrysoïdine par excellence.

La *chrysoïdine* se prépare en additionnant une dissolution à 1 pour 100 d'un sel de diazobenzol d'une solution de phénylènediamine à 10 pour 100. Il se forme un précipité de couleur rouge de sang qu'on dissout dans l'eau bouillante; on laisse refroidir à 50 degrés, on additionne la solution qui contient environ 10 pour 100 de chrysoïdine d'ammoniaque aqueuse et on purifie la base par cristallisation dans l'alcool à 30 pour 100 et enfin dans l'eau bouillante. La base se présente alors sous forme de fines aiguilles jaunes fusibles à 117°.5, très-peu solubles dans l'eau froide, peu dans l'eau bouillante et très-facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'aniline.

C'est une base assez énergique, cependant elle ne forme des sels stables qu'avec une molécule d'acide. Les sels biacides, qui sont d'une belle couleur cerise et qu'on obtient en additionnant les sels monacides d'un grand excès d'acide, n'ont pu être obtenus à l'état solide. Les sels monacides cristallisent sous deux formes différentes qu'on rencontre souvent ensemble. Quand les dissolutions se refroidissent lentement on obtient des octaèdres volumineux, noirs comme de l'anthracite et groupés souvent par étages; par refroidissement rapide des dissolutions, par un grand excès d'acide et enfin par l'emploi de certains dissolvants déterminés, on obtient des prismes effilés; brillants, rouge de sang, qui se groupent autour d'un centre ou en demi-cercle. Plus le refroidissement est rapide plus les prismes sont effilés, et quand il est subit tout le liquide se prend quelquefois en une masse gélatineuse d'aiguilles microscopiques enchevêtrées. Tous les sels, le chlorhydrate, le nitrate, le sulfate, l'oxalate, jouissent de cette propriété. L'acétate forme un liquide noir à reflet vert, incristallisable; il se dissout en toutes proportions dans l'eau froide. Le chlorhydrate forme avec les chlorures métalliques des combinaisons généralement bien cristallisées; celle avec le chlorure de zinc est un précipité brun cristallin, assez soluble dans l'eau pure, insoluble dans un excès de chlorure de zinc.

La *chrysoïdine* a la composition $C^{12}H^{12}Az^{4}$ elle se forme d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^5Az^2Cl}_{\text{Chlorure de diazobenzol.}} + \underbrace{C^6H^4(AzH^2)^2}_{\text{Phénylènediamine.}} = \underbrace{C^{12}H^{12}Az^4, HCl}_{\text{Chlorhydrate de chrysoïdine.}}$$

D'après toutes ses réactions c'est un corps amidoazoïque et non un corps amidodiazoïque; sa formule de constitution est en conséquence $C^6H^5, Az = Az C^6H^3(AzH^2)^2$.

Comme les sels biacides sont extrêmement instables, l'auteur s'est astreint à démontrer par d'autres réactions la présence de deux groupes amidés dans la chrysoïdine.

A cet effet, il a préparé la *diméthyl* et la *dibenzylchrysoïdine*, par l'action de l'iodure de méthyle et du chlorure de benzyle sur la base; la *tétraméthylchrysoïdine*, par l'action du chlorure de diazobenzol sur la *tétraméthylphénylènediamine*, et enfin la *diacétylchrysoïdine*

$$C^6H^5Az^2C^6H^3(AzH . C^2H^3O)^2$$

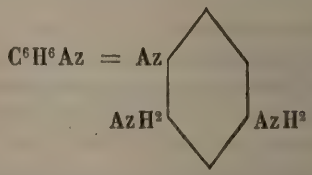
en traitant la base par l'anhydride acétique. Ce corps cristallise dans l'acide acétique en gros

prismes raccourcis, orangés, d'un grand éclat, groupés en étoile ou en fines aiguilles montrant sur certaines faces un faible dichroïsme bleu; il fond à 250°.5.

Par les réducteurs faibles, la chrysoïdine paraît fournir un dérivé hydrazoïque; l'étain et l'acide chlorhydrique la scindent en aniline et un autre corps que son oxydabilité a empêché de préparer à l'état de pureté, mais qui, dans toutes ses réactions, coincide avec le 1, 2, 4 triamidobenzol; à l'air ou par un oxydant quelconque, le perchlorure de fer, l'acide nitrique, le nitrite de soude, le bichromate de potasse, il se transforme en une matière colorante soluble en brun rouge dans les acides étendus. De là on peut déduire la position des deux groupes AzH^2 dans la chrysoïdine, vis-à-vis du groupe azoïque; on aura pour formule de structure de ce corps

$$C^6H^5Az = Az \left\{ \begin{array}{l} AzH^2 (2) \\ H \\ (AzH^2)(4) \\ H^2 \end{array} \right.$$

ou



En chauffant la chrysoïdine libre ou son acétate à 150 - 175 degrés, le chlorhydrate à 200 degrés, l'acide sulfoconjugué à 250 degrés ou la diacétylchrysoïdine à 300 degrés, on obtient de l'aniline et dans le résidu du charbon, et, pour le chlorhydrate, du moins, une matière colorante violette soluble dans l'alcool acidulé et identique probablement avec celle qui se forme par l'action de l'aniline sur la chrysoïdine.

En chauffant la chrysoïdine avec l'acide chlorhydrique étendu à 150 - 160 degrés, elle se scinde en phénol et en une matière colorante qui paraît identique avec celle qui se forme par oxydation du triamidobenzol.

Par l'action des amines la chrysoidine fournit des matières colorantes de la classe des *indulines* (c'est ainsi que l'auteur, à l'exemple de M. Caro, appelle toutes les matières colorantes généralement bleues ou violettes qui se forment par l'action des amines sur les chlorhydrates des bases amidoazoïques); celle qui dérive de l'aniline est d'un violet sale.

Avec l'acide nitreux la chrysoïdine paraît pouvoir livrer un dérivé diazoïque, mais il est tellement instable qu'il se décompose déjà à la température ordinaire avec dégagement abondant d'azote et formation d'une matière ulmique.

L'acide sulfurique transforme au bain-marie la chrysoïdine en un composé sulfoconjugué de la formule $C^{12}H^{11}Az^4SO^3H$.

Son *sel de baryum* $(C^{12}H^{11}Az^4SO^3)^2Ba$ cristallise dans l'eau bouillante en magnifiques lamelles rouge brun. Le *sel de soude* est très-soluble, il forme des paillettes dorées. Le *sel de cuivre* se précipite à froid sous forme de flocons blancs qui, par l'ébullition, deviennent cristallins et rouge foncé. Le *sel de protoxyde de fer* est en flocons bruns gélatineux.

L'acide libre se précipite quand on additionne le sel de baryum de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique sous forme d'un précipité brun qui, par l'ébullition, devient cristallin sans se dissoudre sensiblement. A l'état sec il devient rouge, brillant et ressemble beaucoup au phosphore amorphe. Par réduction, l'acide sulfurique ne donna que des traces d'aniline; de là on peut conclure que le groupe SO^3 est entré dans le noyau phénylique et que la constitution de l'acide doit être figurée par la formule $C^6H^4SO^3H . Az^2 . C^6H^3(AzH^2)^2$. A la distillation sèche il se carbonise pour la plus grande partie en fournissant une petite quantité d'aniline. L'anhydride acétique à 100 degrés et l'aniline à l'ébullition sont sans action sur l'acide sulfoconjugué.

Comme la chrysoïdine libre, l'acide sulfoconjugué est une belle matière colorante, seulement il a la propriété malencontreuse de se combiner, à l'avivage, avec de l'acide qu'il reperd ensuite en changeant de nuance.

L'amidoazobenzol ou jaune d'aniline $C^6H^5Az^2C^6A^4AzH^2$, la chrysoïdine

$$C^6H^5Az^2C^6H^3(AzH^2)^2$$

et le brun de phénylène ou triamidoazobenzol $C^6H^4(AzH^2) . Az^2 . C^6H^3 . (AzH^2)^2$ appartiennent

à une même série; tous trois ils contiennent le chromophore — Az = Az —; cependant ils diffèrent et comme richesse et comme nuance.

La chrysoïdine est à peu près deux fois, et le brun pur à peu près trois fois aussi riche que l'amidoazobenzol; la richesse paraît donc être une fonction du pouvoir salifiable, tandis que la nuance dépend, jusqu'à un certain point, du poids moléculaire.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 654.)

Sur quelques dérivés azoïques amidés, de la série du toluène.

Par M. R. Nietzky.

Diorthoamidoazotoluol. — En faisant passer un courant d'acide nitreux dans de l'orthotoluidine nageant sur une dissolution saturée de sel marin, le gaz est absorbé rapidement et la toluïdine convertie, après peu de temps, en une huile brune et visqueuse. On l'abandonne pendant quelques heures, puis on la lave à l'eau et, pour éliminer du crésylol qui aurait pu se former, à de la soude étendue, et on l'épuise, enfin, par l'acide chlorhydrique bouillant. En refroidissant, le chlorhydrate de l'amidoazotoluol se sépare sous forme de feuilles nacrées. La base, mise en liberté par l'ammoniaque, est une huile brune se solidifiant rapidement; par recristallisation, dans l'alcool étendu, on l'obtient sous forme de lamelles minces, jaune doré; dans l'alcool concentré, on obtient des cristaux tabulaires de dimensions plus considérables, de couleur jaune foncé à reflet bleuâtre magnifique. Elle fond à 100 degrés; fondue elle reste souvent pendant longtemps en surfusion. Elle est presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. L'analyse lui assigne la formule

$$C^{14}H^{14}Az^3 \quad \text{ou} \quad C^6H^4CH^3 . Az^2C^6H^3CH^3AzH^2$$

Le diorthoamidoazotoluol montre beaucoup de ressemblance avec l'amidoazobenzol; ses sels sont également décomposables par l'eau; leurs dissolutions acides sont également rouges, quoique d'un ton un peu plus jaune. Cependant, ses sels ne montrent pas, à l'état sec, le reflet bleuâtre caractéristique pour la combinaison phénylique; ils sont d'un orangé pâle.

Le *chlorhydrate* $C^{14}H^{15}Az^3 . HCl$. cristallise en feuillets minces, généralement recourbés. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude contenant de l'acide chlorhydrique, assez facilement dans l'alcool. L'eau pure le décompose.

Le *chloroplatinate* $(C^{14}H^{15}Az^3 . HCl)^2 + PtCl^4$ se précipite sous forme de fines lamelles brunes quand on additionne une solution alcoolique de chlorhydrate de platine. Il est peu soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool.

Le *nitrate* ressemble au chlorhydrate; le *sulfate* est beaucoup moins soluble. Une dissolution alcoolique de la base, additionnée de nitrate d'argent, laisse précipiter une *combinaison argentique*, qui est très-instable et ne donne pas de résultats constants à l'analyse.

Orthoamidoparazotoluol. — Comme M. Kékulé a démontré que le diazoamidobenzol, en présence des sels d'aniline, subit facilement une transposition moléculaire en amidoazobenzol, l'auteur a pensé que le diazoamidotoluol, en présence de sels de toluidine, pourrait bien jouir de la même propriété. En effet, le paramidoazotoluol, préparé en abandonnant deux parties de paratoluidine, une partie de nitrite d'amyle et huit à dix parties d'éther, fournit, avec un sel d'ortholuidine ou d'aniline, des composés offrant tous les caractères des dérivés amidoazoïques; avec les sels de paratoluidine, au contraire, il ne subit aucune transformation de ce genre, ce qui s'explique par la non-existence du paramidoazotoluol.

Pour préparer l'orthoamidoparazotoluol $C^6H^4\overset{p}{C}H^3Az = AzC^6H^3\overset{o}{C}H^3AzH^2$, on verse huit à dix parties d'alcool sur la combinaison diazoïque et on ajoute un peu plus que la quantité théorique du chlorhydrate d'orthotoluidine. Le mélange s'échauffe spontanément un peu et laisse dégager un peu d'azote. Quand le dégagement de gaz a cessé et que tous les cristaux de la combinaison se sont dissous, ce qui a généralement lieu au bout de quatre à cinq heures, on arrête la réaction, autrement on risquerait la formation de matières résineuses. On ajoute alors un grand excès d'acide chlorhydrique et on fait bouillir, pour chasser l'alcool et

le crésylol qui aurait pu se former. Le chlorhydrate, qui cristallise après le refroidissement de la dissolution, et la base sont purifiés, comme il a été indiqué pour l'orthoamidoazotoluol.

La base libre ressemble beaucoup à celui-ci; elle fond à 127-128 degrés. Sa dissolution acide est rouge cramoisi et ses sels ont le même reflet beuâtre que les sels de l'amidoazobenzol.

Le *chlorhydrate* $C^{14}H^{15}Az^3 . HCl$ est en aiguilles rouge brique à reflet bleuâtre.

Le *chloroplatinate* $(C^{14}H^{15}Az^3 . HCl)^2 + PtCl^4$, qui ne perd son eau de cristallisation qu'à 130 degrés, forme des aiguilles à reflet violet, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Amidophénylparazotoluol $C^6H^4\overset{p}{C}H^3Az = AzC^6H^4AzH^2$. — Ce corps se forme d'une manière analogue au précédent, quand on traite le diazoamidoparatoluol par un sel d'aniline. Il fond à 147 degrés et forme des aiguilles jaunes foncées qu'on obtient souvent de la longueur de plusieurs centimètres.

Le *chlorhydrate* $C^{13}H^{13}Az^3HCl$ est en petites tables rhombiques couleur de rose et nacrées.

Le *chloroplatinate* $(C^{13}H^{13}Az^3HCl)^2 + PtCl^4$ est en fines aiguilles brunes qui deviennent anhydres à 130 degrés.

Avec le nitrate d'argent, ce corps fournit un composé de la formule $(C^{13}H^{13}Az^3)^2Ag . OH.$, qui cristallise en lamelles jaunes.

En traitant l'orthotoluidine à froid, par le nitrite d'amyle, l'auteur n'a pu obtenir à l'état de pureté le diazoamidotoluol correspondant.

L'impossibilité dans laquelle est la paratoluidine de former un dérivé amidoazoïque s'explique facilement. En effet, l'amidoazobenzol $C^6H^5Az = AzC^6H^4AzH^2$ donne, par réduction de la para — , 1 , 4 — phénylènediamine et par oxydation de la quinone, une preuve que le groupe amidé et le groupe azoïque sont, l'un vis-à-vis de l'autre, dans la position para 1, 4. Or, comme dans la paratoluidine la place 4, vis-à-vis de l'amide, est déjà occupée par le méthyle, on comprend que ce corps ne puisse pas fournir des dérivés de ce genre.

En faisant réagir l'aniline sur les deux amidoazotoluols ou la toluidine sur l'amidophénylparazotoluol, l'auteur a espéré obtenir la rosaniline. En effet, en chauffant ces corps ensemble en dissolution alcoolique à 160 degrés, il a obtenu des matières colorantes rouges, mais elles ne montraient nullement le caractère de la rosaniline, mais se rapprochaient, par leurs caractères, bien plutôt de la safranine et du rose de magdala.

L'orthoamidoparazotoluol donne, avec le chlorhydrate d'aniline, un violet rougeâtre; l'amidophénylparazotoluol, avec l'orthotoluidine, livre une matière analogue, tandis qu'avec la paratoluidine il donne naissance à une matière bleue-violette.

Toutes ces matières sont décolorées par ébullition avec la poussière de zinc; à l'air, elles se recolorent immédiatement, ressemblant en ceci à la safranine, la mauvéine et la chrysotoluidine, tandis que la leucaniline ne se laisse plus retransformer, d'une manière nette, en rosaniline. Évidemment, ces corps, dont l'auteur poursuit l'étude, ont une constitution différente de celle de la rosaniline et appartiennent à une tout autre série.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 662.)

Sur le paradiamidotoluol et la toluquinone.

Par M. R. Nietzki.

L'orthoamidoazotoluol, décrit dans le Mémoire précédent, fut réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, le liquide additionné d'alcali, jusqu'à ce que l'oxyde d'étain hydraté se fût redissous, les bases retirées par l'éther et fractionnées après distillation de l'éther. Entre 188 et 200 degrés passa de l'orthotoluidine, puis, entre 270 et 280 degrés, une huile dense qui se solidifia au bout de quelque temps. Recristallisée dans la benzine elle se présenta sous forme de petites tables groupées en rosaces, fusibles à 64 degrés, très-solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu solubles dans la benzine froide, plus facilement dans la benzine bouillante. L'analyse lui assigna la formule $C^6H^3 . CH^3(AzH^2)^2$. A l'état sec le paradiamidotoluol est inaltérable à l'air, la dissolution aqueuse, au contraire, se colore rapidement en rouge et

laisse déposer une substance brune amorphe. Les sels sont stables et cristallisent bien; le *chlorhydrate* $C^7H^6(AzH^2HCl)^2$ cristallise de sa dissolution, additionnée d'un excès d'acide, en petites lamelles nacrées. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Si l'on ajoute un oxydant quelconque à la dissolution de ses sels, le liquide prend une belle coloration verte qui, par un excès de l'oxydant, passe bientôt au rouge sale.

Le chlorure de platine agit de la même manière, de sorte qu'il n'est pas possible de préparer un chloroplatinate.

Si l'on chauffe la dissolution du paramidotoluol, additionnée d'acide sulfurique, avec un sel ferrique, du bichromate de potasse ou mieux encore avec du peroxyde de manganèse, des gouttes huileuses jaunes passent avec les vapeurs d'eau et se condensent, dans le récipient, en cristaux de la même couleur, qui constituent la *toluquinone* $C^7H^6O^2$. Ce corps montre beaucoup d'analogie avec la quinone ordinaire; il se présente sous forme de petites lamelles dorées très-volatiles, de l'odeur caractéristique de la quinone, peu solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse jaune d'or est colorée par les alcalis en rouge brun.

Pour la préparer il n'est pas nécessaire de partir du paradiamidotoluol pur, on peut oxyder directement le mélange des bases obtenues par réduction de l'amidoazotoluol. Ce dernier fournit, par oxydation, également de la toluquinone, mais la réaction est moins nette.

Les agents réducteurs transforment la toluquinone en *toluhydroquinone* $C^7H^6(OH)^2$. Le mieux est de traiter la quinone, suspendue dans l'eau, par l'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il résulte une solution incolore; on concentre alors un peu et on reprend par l'éther qui abandonne l'hydroquinone sous forme d'une masse cristalline brunâtre qu'on purifie par cristallisation dans la benzine. Elle se présente alors sous forme d'aiguilles aplaties, blanches, fusibles à 124 degrés. Chauffée avec précaution elle se sublime partiellement. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins facilement dans la benzine.

Les oxydants régénèrent facilement la quinone, comme pour la quinone ordinaire il se forme une quinhydrone intermédiaire. Pour obtenir cette dernière on mélange équivalents égaux de quinone et d'hydroquinone dissoutes dans l'eau, et on reprend, au bout de quelque temps, par l'éther qui abandonne, par évaporation, la quinhydrone sous forme d'un conglomérat d'aiguilles presques noires, violettes à la lumière transmise et possédant un reflet jaune à la lumière réfléchie. Ce corps fond à 52 degrés, il est assez soluble dans l'eau, avec une coloration brune; sa dissolution éthérée est jaunâtre.

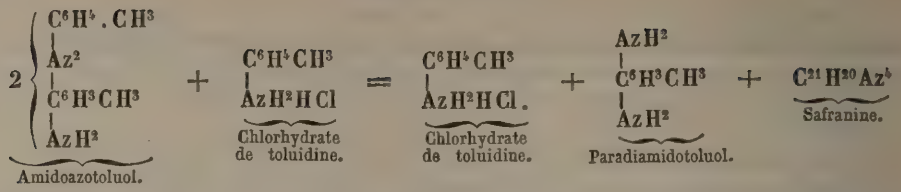
(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 832.)

Sur l'action des amines sur les corps amidoazoïques.

Par M. Otto N. Witt.

L'auteur a observé que pour produire de la safranine il n'est pas nécessaire d'oxyder la toluidine préalablement traitée par l'acide nitreux, mais qu'en la chauffant avec de l'acide chlorhydrique on obtient déjà cette matière. Il a traité, en conséquence, de l'orthoamidoazotoluol pur par le chlorhydrate d'orthotoluidine en solution alcoolique, à des températures comprises entre 150 et 200 degrés, en l'absence d'oxydant quelconque et même en l'absence complète de l'air, et il a obtenu également un rendement abondant de safranine. Dans les caux-mères il a trouvé, à côté d'orthotoluidine, du paradiamidotoluol, le même qui se forme par réduction de l'amidoazotoluol.

Ce résultat explique le mécanisme de la formation de la safranine. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, une molécule d'amidoazotoluol est réduite, les quatre atomes d'hydrogène nécessaires à cet effet étant enlevés partie à la toluidine qui se trouve présente, partie à une autre molécule d'amidoazotoluol. On a là précisément les conditions qui sont nécessaires, d'après MM. Hofmann et Geyger, à la production de la safranine. Cette matière prend donc naissance d'après l'équation suivante :



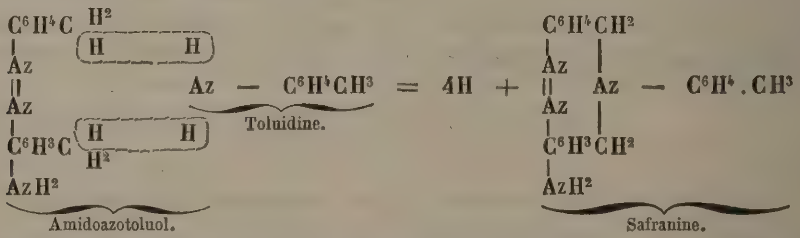
L'addition d'un oxydant est donc parfaitement superflue. D'autre part, une très-petite quantité de chlorhydrate doit suffire puisqu'elle est toujours régénérée, supposition que l'expérience a pleinement confirmée.

L'action des chlorhydrates des amines aromatiques, sur les corps amidoazoïques, peut donc engendrer des matières colorantes appartenant à deux classes essentiellement différentes. Quand une molécule de l'un réagit sur une molécule de l'autre, avec élimination d'une molécule de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient un corps de la série des *indulines ;* quand, au contraire, il y a seulement élimination de deux atomes d'hydrogène avec réduction simultanée d'une seconde molécule du corps amidoazoïque, le corps résultant appartient à la série des *safranines.*

Dans la formule rationnelle qu'il propose pour la safranine, l'auteur, s'appuyant sur les théories qu'il a développées sur la constitution des matières colorantes (1), tient compte, d'une part, du groupe salifiable ; d'autre part, du *chromophore* conditionnel du pouvoir colorant. Ayant observé que les matières colorantes qui contiennent le groupe azoïque

$$- Az = Az -$$

comme chromophore, ont la propriété de teindre le coton non mordancé comme la chrysoïdine, le brun de Bismarck, etc., et que la safranine jouit également de cette propriété, il admet dans ce corps la présence du groupe azoïque inaltéré. Comme d'autre part les colorants, dont ce groupe est le chromophore, ont tous une couleur jaune ou orangée et qu'il ne paraît pas pouvoir fournir une autre teinte, l'auteur admet dans la safranine un second enchaînement d'atomes agissant également comme chromophore. Il propose en conséquence la formule suivante :



Cette formule explique d'une manière très-simple la formation de la safranine. Le groupe salifiable est AzH^2 ; cependant, avec un grand excès d'acide, le groupe $Az(CH^2)^2$ pourrait également participer à la formation du sel, ce qui expliquerait la formation des sels acides verts et le changement de couleur caractéristique que subissent les dissolutions de safranine, par addition successive d'acide et d'eau. La leucosafranine serait le dérivé hydrazoïque correspondant.

La nature de la safranine n'est évidemment pas encore assez connue pour permettre d'établir une formule de constitution définitive, cependant, celle de l'auteur, appuyée sur des observations intéressantes et des spéculations ingénieuses, nous paraît offrir un grand et réel intérêt.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 873.)

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 423.

RECHERCHES SUR LES AMINES AROMATIQUES

Par MM. Noelting et I. Boas Boasson.

I. — Monomtéhylaniline.

La monométhylaniline a encore été assez peu étudiée à l'état de *pureté parfaite*, surtout, sans doute, à cause de la difficulté qu'offre sa séparation complète de l'aniline et de la diméthylaniline. Elle fut découverte par M. Hofmann, en 1851 (1); plus tard, le même chimiste l'obtint entièrement pure en décomposant la monométhylacétanilide (2); M. Hepp (3) la prépara d'une manière détournée (action de l'iodure de méthyle sur la sodium-acétanilide et traitement ultérieur par la potasse.) D'autre part, M. Kern (4) contesta sa formation dans l'action de l'alcool méthylique sur le chlorhydrate d'aniline et de l'iodure de méthyle sur l'aniline. Nous avons fait, de notre côté, quelques expériences sur ce sujet et nous nous sommes efforcés de trouver un moyen simple de déceler la monométhylaniline, même mélangée à un grand excès d'aniline et de diméthylaniline, en n'opérant, toutefois, que sur de petites quantités de matière. Ce moyen nous l'avons trouvé dans l'emploi de l'acide nitreux ou, mieux encore, du nitrite de soude en solution acide. Cet agent, réagissant dans une dissolution acide et refroidie sur l'aniline, la transforme en chlorure de diazobenzol; il convertit la diméthylaniline en chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, l'un et l'autre solubles dans l'eau, et il transforme enfin la monométhylaniline en méthylphénylnitrosamine $Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\AzO\end{matrix}\right.$, huile jaunâtre insoluble dans l'eau et les acides.

$$1^\circ \quad \underbrace{C^6H^5AzH^2HCl + HAzO^2}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^5Az = AzCl}_{\text{Chlorure de diazobenzol.}}$$

$$2^\circ \quad \underbrace{C^6H^5Az(CH^3)^2HCl + HAzO^2}_{\text{Chlorhydrate de diaméthylaniline.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^4(AzO)Az(CH^3)^2HCl}_{\text{Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline.}}$$

$$3^\circ \quad \underbrace{C^6H^5Az(CH^3)H.HCl + HAzO^2}_{\text{Chlorhydrate de monométhylaniline.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^5Az(CH^3)AzO}_{\text{Méthylphénylnitrosamine.}}$$

Au moyen des agents réducteurs énergiques (étain et acide chlorhydrique, fer et acide acétique) on transforme facilement et avec un rendement théorique la méthylphénylnitrosamine en méthylaniline. La base obtenue de cette manière présentait tous les caractères de celle obtenue par MM. Hofmann et Hepp. Elle ne se solidifiait en aucune façon avec l'acide sulfurique étendu; son point d'ébullition était de 190 à 192 degrés; avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique elle fournissait le dérivé acétylé décrit par les chimistes en question; enfin, avec le nitrite de soude elle régénérait la nitrosamine.

Le chloroplatinate précipité sous forme de petites lamelles jaunâtres, en additionnant une dissolution chlorhydrique de la base de chlorure de platine, donna directement, et sans autre purification, à l'analyse les chiffres suivants :

I. $0^{gr}.4485$ de matière ont fourni $0^{gr}.1410$ de platine = 31.44 pour 100.
II. $0^{gr}.3525$ de matière ont fourni $0^{gr}.1100$ de platine = 31.21 pour 100.

(1) *Liegbig's. Annalen*, t. LXXIV, p. 150.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 523.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 327.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 771, et t. X, p. 195.

	Calculé pour $(C^6H^5Az(CH^3)H.HCl)^2 + PtCl^4$	Trouvé I	Trouvé II	
Pt..........	31.58	31.44	31.21	pour 100.

Par l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline dans les proportions indiquées par les équations I et II :

$$\text{I.} \quad C^6H^5AzH^2 + ICH^3 \quad = \quad C^6H^5Az(CH^3)H.HI$$

$$\text{II.} \quad 2C^6H^5AzH^2 + ICH^3 \quad = \quad C^6H^5Az(CH^3)H \quad = \quad C^6H^5AzH^2.HI$$

ainsi que par l'action d'une molécule d'alcool méthylique sur une molécule de chlorhydrate d'aniline

$$\text{III.} \quad C^6H^5AzH^2HCl + CH^3OH \quad = \quad H^2O \quad + \quad C^6H^5Az(CH^3)H.HCl$$

on obtient une quantité assez considérable de monométhylaniline, que nous avons déterminée en pesant la nitrosamine formée.

I. 50 grammes du mélange des bases ont donné 21 grammes de nitrosamine sèche, correspondant à $16^{gr}.5$ de monométhylaniline.

II. 50 grammes de bases ont donné, après séparation de l'iodhydrate d'aniline au moyen de l'éther, $23^{gr}.5$ de nitrosanine, correspondant à $18^{gr}.5$ de monométhylaniline.

III. Le produit de la réaction de 100 grammes de chlorhydrate d'aniline et 25 grammes d'alcool méthylique (équivalant à $82^{gr}.6$ de bases) a donné 41 grammes de nitrosamine, correspondant à $32^{gr}.3$ de monométhylaniline.

Les diméthylanilines commerciales contiennent sans doute souvent de petites quantités de monométhylaniline, c'est du moins ce que nous avons pu constater dans deux échantillons que nous avions à notre disposition. De même, nous avons pu déceler la présence du monodérivé dans une diéthylaniline commerciale, au moyen de la formation d'éthylphénylnitrosamine.

Pour éprouver la sensibilité de cette réaction nous avons préparé des mélanges artificiels de mono et diméthylaniline et nous sommes arrivés à la conclusion qu'un gramme de matière suffit pour y constater avec certitude 1 pour 100 de la base secondaire. Pour cela on dissout le produit à essayer dans un excès d'acide chlorhydrique moyennement concentré, on ajoute quelques gouttes de nitrite de soude et on agite avec l'éther. On dessèche l'éther au moyen du chlorure de calcium et on le laisse évaporer sur un verre de montre. La méthylphénylnitrosamine reste sous forme d'une huile jaunâtre qu'on reconnaît facilement à son odeur caractéristique; avec le phénol et l'acide sulfurique, même une quantité minimale donne très-sensiblement la réaction de M. Liebermann. La diméthylaniline *pure* ne donne pas trace d'huile, elle fournit une très-petite quantité de cristaux jaunes, probablement du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, dissous par l'éther; il n'est pas possible de confondre ce corps avec la nitrosamine.

M. Hofmann (1) vient de proposer l'anhydride acétique pour déceler les amines secondaires dans les mélanges. Nous avons pu constater, en répétant des essais, l'excellence de cette réaction; seulement elle exige naturellement l'absence complète d'amine primaire, qui est difficile à réaliser et que ne réclame point notre procédé.

Nous nous sommes convaincus que les deux monométhyltoluidines fournissent également des nitrosoamines caractéristiques, et il est infiniment probable que toutes les amines secondaires jouissent de cette propriété.

Les méthyltoluidines, dont l'étude détaillée nous occupe en ce moment, fourniront le sujet d'un prochain Mémoire.

Ces expériences ont été exécutées au laboratoire de teinture et de chimie industrielle de MM. Renard, Villet et Bunand, à Lyon.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 592.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES ÉCORCES DE QUINQUINA

Par M. O. Hesse (1).

J'avais fait paraître dans les *Liebig's Annalen* (t. CLXXXI, p. 58), ma communication sur l'aricine et les substances de même nature; peu de temps après, la maison bien connue Fridr. Jobst, à Stuttgart, reçut une écorce de quinquina cousco qui devait contenir assurément de l'aricine. Cette assertion s'est depuis confirmée; de plus, en opérant exactement d'après les prescriptions de Leverkœhn sur ce sujet (2), je parvins à extraire de cette écorce un autre alcaloïde, la cousconine, sur lequel j'ai déjà publié une courte Notice (3).

En raison de l'intérêt que présente la connaissance des deux alcaloïdes, la maison Jobst acheta une grande quantité de l'écorce en question et eut l'obligeance de me donner de ce produit pour que j'en fisse l'étude.

Cette écorce ressemblait, par ses caractères essentiels, à la fausse écorce de *calisaya* de Leverkœhn. Cependant les morceaux ont généralement des dimensions plus grandes que celles observées par Leverkœhn. L'écorce de quinquina cousco présente souvent des stries obliques, comme la véritable écorce de calisaya; d'autre part, les stries longitudinales sont bien plus rares, et même, lorsqu'elles se rencontrent, elles manquent de netteté. Cette circonstance tient peut-être à ce que, aujourd'hui, lorsqu'on réunit les écorces, on en râcle la partie extérieure bien plus profondément qu'autrefois.

La fausse écorce de calisaya de Leverkœhn a un goût acide. L'écorce dont il s'agit ne présente pas ce caractère. Je trouve, en effet, que la saveur est faiblement astringente, puis amère, enfin rude au palais.

Cette écorce de cousco se trouve généralement, comme Leverkœhn l'avait déjà signalé, en morceaux recourbés en dedans, caractère que présente rarement la véritable écorce de calisaya, qui est plate. La cassure de la fausse écorce de calisaya est aussi beaucoup plus rude que celle de l'écorce de *Cinchona calysaya*; les fibres sont plus courtes. Le connaisseur apprécie sans peine ces différences; elles sont moins sensibles pour qui n'est pas exercé; on pourrait donc confondre les deux écorces si la réaction de Grahe ne fournissait un excellent moyen de les distinguer.

On sait que, chauffées dans un tube d'essai, toutes les écorces qui contiennent de la quinine, de la cinchonidine ou leurs isomères, dégagent des vapeurs rouge carmin. Ces vapeurs ont beaucoup d'analogie avec celles que l'on observe pendant la distillation sèche de l'acide hydroquinocarbonique (4) et de l'α-hydroquinobisulfonate de potassium. Cette réaction ne se produit pas lorsque les écorces sont dépourvues des alcaloïdes qui viennent d'être cités.

Nous savons que toute véritable écorce de calisaya contient toujours certaines quantités de ces alcaloïdes, souvent même des quantités très-considérables, et par conséquent doit toujours donner la réaction indiquée.

L'écorce de cousco se comporte d'nne manière essentiellement différente : elle donne, quand on la chauffe, des vapeurs brunes, et enfin un goudron brun.

Que la réaction de Grahe apparaisse ou ne se manifeste pas, on reconnaîtra donc par là si l'on a affaire à une écorce de calisaya authentique ou à un produit différent. Il faut naturellement, en l'absence de cette réaction, prouver encore si l'écorce essayée est de même nature que notre écorce de quinquina.

L'écorce de cousco dont il s'agit, humectée d'acide nitrique, prend une coloration brune; cette écorce diffère donc de celle de laquelle Pelletier et Coriol ont extrait l'aricine. L'aspect de ces deux écorces, le professeur Wiggers me l'annonce, est aussi différent. Wiggers fait

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, 19 février 1877.
(2) *Repertorium für Pharmacie*, t. XXXIII, p. 357.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 742.
(4) *Liebig's Annalen*, t. CLXXX, p. 347.

savoir qu'il n'a pas encore vu d'écorce semblable à l'écorce de quinquina dont parle Leverkœhn.

A tout prendre, il y aurait donc quatre espèces d'écorces de quinquina cousco, savoir :

1° L'écorce de cousco, de Delondre (1); Wiggers (2) en nie l'authenticité;

2° L'écorce de cousco, que Wiggers regarde comme authentique. Des écorces semblables ont été remarquées à plusieurs reprises, dans le commerce, en 1829 et quelques années plus tard. Leverkœhn (3) a également étudié une écorce analogue, et il a reconnu qu'elle renfermait de la cinchonine. Je puis confirmer cette assertion, grâce à un envoi de cette même écorce, dont je suis redevable au professeur Buchner. D'autres spécimens d'écorce de cousco, provenant des collections de V. Martius, de Wiggers et d'autres personnes, présentent les mêmes caractères;

3° Le quinquina cousco de Pelletier et Coriol. — Wiggers, qui possède un petit échantillon de cette écorce, la tenait pour identique avec l'écorce précédente; mais elle en diffère nettement, à cause de l'aricine qu'elle contient;

4° L'écorce de cousco de Leverkœhn. — Elle se distingue, comme je l'ai déjà dit, de l'écorce de quinquina cousco, de Pelletier et Coriol, en ce que, humectée avec de l'acide nitrique concentré, elle ne donne pas de coloration verte.

J'ai annoncé plus haut que l'écorce de quinquina de Leverkœhn contient de la cousconine et de l'aricine. Ces deux alcaloïdes sont capables de former des cristaux, et par là ils se distinguent d'un troisième élément basique de cette écorce. J'ai lieu de le croire : cet alcaloïde amorphe, qui ne se trouve qu'en quantité excessivement petite dans l'écorce en question, n'est qu'un produit de transformation des deux alcaloïdes cristallisables. Ce n'est pas à l'état libre que tous ces alcaloïdes se trouvent dans l'écorce; ils sont engagés dans une combinaison où ils sont inaccessibles au chloroforme. L'écorce ne les abandonne pas à ce liquide. Par ce point, elle se rapproche des meilleures écorces de calisaya; je citerai celles de *Cinchona calisaya, var. ledgeriana*, qui sont très-riches. Bien que l'on ait cherché à trouver les alcaloïdes, dans ces dernières, au moyen du microscope, et que J.-E. Howard (4) s'imagine avoir vu la quinine dans les cellules de ces écorces, le simple essai au chloroforme prouve bien que les alcaloïdes ne peuvent se trouver à l'état libre.

Pour préparer les alcaloïdes de notre écorce de cousco, je m'en suis tenu d'abord essentiellement au procédé de Leverkœhn, par l'emploi duquel l'aricine reste dans les eaux de lavage acides et dans les lessives-mères du sulfate de cousconine; plus tard, j'ai procédé de la manière suivante : J'ai commencé par préparer un extrait alcoolique de l'écorce réduite en petits morceaux; j'ai saturé avec de la soude et agité avec de l'éher cet extrait alcoolique qui avait une couleur rouge-brun foncé et une réaction acide. Remué avec de l'acide acétique assez concentré, l'éther a cédé à cet acide la plus grande partie des alcaloïdes; une très-petite partie est restée en dissolution dans l'éther, mais cette petite partie même a abandonné, après un repos prolongé, une nouvelle et menue portion de ces alcaloïdes, qui s'est déposée.

Voici ce que nous voyons, au bout de vingt-quatre heures : en bas, un liquide jaune; c'est la solution des alcaloïdes dans l'acide acétique; au-dessus, une couche d'éther ne contenant plus que de petites quantités d'alcaloïdes; il est facile de les obtenir par l'évaporation de l'éther; enfin, les parois du vase sont revêtues d'un faible enduit cristallin sur toute la surface qui se trouve en contact avec ces solutions.

La matière cristalline en question n'est autre que de l'acétate d'aricine. On obtient encore une plus grande quantité de ce sel en neutralisant la solution acétique par l'ammoniaque à chaud, aussi longtemps que cette solution (qui se trouve à la partie inférieure) colore encore

(1) *Quinologie*, par Delondre et Bouchardat, p. 38.
(2) *Pharmacognosie*, 5e édit., p. 412.
(3) *Repertorium fur Pharmacie*, t. XXXIII, p. 354.
(4) *Pharm. Journ. Transact.*, 3e série, t. VII, p. 416.

en rouge vineux le papier bleu de tournesol. On laisse refroidir; la solution se transforme en une masse visqueuse dans laquelle sont suspendus des cristaux d'acétate d'aricine. Au bout de vingt-quatre heures, on chauffe encore une fois; dès que la masse a perdu sa consistance mucilagineuse et qu'il est possible de filtrer, on filtre et l'on sépare ainsi la solution de l'acétate d'aricine qui ne se dissout pas dans ces conditions. De la liqueur filtrée on précipite alors la cousconine, sous forme de sulfate, en ajoutant une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque. La précipitation est presque complète; mais le sulfate de cousconine est si gélatineux et si volumineux que l'on ne peut songer à le séparer, par filtration, de ses eaux-mères; il faut y renoncer absolument. Ce qui a le mieux réussi, c'est de rassembler cette masse sur des linges repliés sur eux-mêmes et de presser lentement. Malgré tout, on ne peut pas éviter que de petites quantités de cette substance visqueuse ne glissent à travers les mailles du linge.

Enfin le sulfate de cousconine, additionné d'ammoniaque, laisse précipiter l'alcaloïde amorphe en flocons brun jaunâtre qui, après lavage à l'eau froide et dessiccation à l'air, représentent une masse cohérente brun sombre. Cette substance est exempte d'aricine; son aspect peu engageant a fait renoncer à une étude plus approfondie.

L'écorce de quinquina dont il s'agit contenait 12.4 pour 100 d'eau qui ont été dosés à 100 degrés et 1.71 pour 100 d'alcaloïdes : aricine, 0.62 pour 100; cousconine, 0.93 pour 100, et alcaloïde amorphe, 0.16 pour 100. On a du reste trouvé pour ce dernier alcaloïde un nombre un peu trop élevé, parce qu'il n'a pas été possible d'éliminer les dernières parties de cousconine.

I. — Cousconine.

La cousconine a été séparée, comme il a été dit plus haut, sous forme de sulfate neutre, du mélange des alcaloïdes. Ce sulfate a été dissous dans de grandes quantités d'eau chaude; un sel gélatineux s'est séparé pendant le refroidissement de la dissolution; une partie a été portée sur des linges et soumise à la compression; une autre partie traitée par le procédé d'aspiration; on a ainsi épuisé, autant que possible, le sel gélatineux de la liqueur-mère adhérente. Après avoir répété une fois cette manipulation, j'ai mélangé ce sel, en solution aqueuse tiède, avec de l'ammoniaque. Précipité blanc, amorphe, floconneux. On le lave à l'eau froide, on le dessèche à l'air et on le dissout dans l'éther bouillant; cette solution concentrée abandonne l'alcaloïde en jolis cristaux. Ce dernier, après dissolutions répétées dans l'éther, est obtenu tout à fait pur.

Il forme alors des feuillets d'un blanc mat, la plupart groupés en rosette. Du sein d'une petite quantité d'alcool ou de l'acétone, la cousconine se sépare aussi en beaux cristaux; ces derniers sont généralement plus épais que les cristaux déposés par l'éther; fréquemment ils forment des prismes courts.

La benzine et l'essence de pétrole fournissent également la cousconine cristallisée; mais ces deux substances, même à leur température d'ébullition, dissolvent cette base en si petite quantité que leur emploi ne paraît pas devoir être adopté quand on veut obtenir de beaux cristaux.

La cousconine se dissout à 18° centigrades, dans trente-cinq fois son poids d'éther ($\delta = 0.72$), plus facilement dans l'alcool et dans l'acétone, très-facilement dans le chloroforme. Chauffer ces liquides, c'est seconder leur faculté de dissoudre la cousconine. Cette substance est à peu près insoluble dans l'eau et dans les alcalis.

L'acide nitrique concentré colore la cousconine en vert sombre, puis la dissout en une liqueur jaune verdâtre.

L'acide sulfurique concentré dissout cette substance et se colore en jaune verdâtre; la dissolution chauffée passe au brun sombre. L'acide sulfurique contenant de l'oxyde de cérium se comporte de même. Si l'on ajoute un peu de cousconine à la solution de molybdate d'ammonium dans l'acide sulfurique concentré, solution qui, on le sait, est incolore, et si l'on chauffe faiblement, la liqueur prend immédiatement une coloration bleu sombre. Chauffe t-on plus fortement, la solution devient vert olive; par le refroidissement, elle redevient bleu

sombre. Cette réaction est excessivement caractéristique pour la cousconine; l'aricine est, à ma connaissance, le seul corps qui la partage.

Additionnée d'une solution de chlorure de chaux, puis d'un excès d'ammoniaque, la solution de cousconine dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool prend une coloration brun jaune. Les solutions acides ne présentent pas de fluorescence.

La cousconine, dans ses dissolutions, dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. Les essais ont été exécutés à $t = 15$ degrés. On a eu alors en employant

L'éther ($\delta = 0.72$)................	$p = 1$	$(\alpha)D = -27°.11$;
	$p = 2$	$(\alpha)D = -26°.80$;
L'alcool à 97 v pour 100.............	$p = 2$	$(\alpha)D = -54°.32$;
L'eau et 3 molécules HCl............	$p = 0.5$	$(\alpha)D = -71°.81$.

Il a été malheureusement impossible d'obtenir une concentration beaucoup plus grande que celle observée dans le dernier cas, parce que, pour $p = 1$, le chlorhydrate se séparait abondamment. Dans tous les cas, on a employé l'hydrate, tandis que p se rapporte à l'alcaloïde anhydre.

Pour éprouver la sensibilité de la cousconine, relativement à divers réactifs, j'ai préparé une solution de cet alcaloïde dans de l'eau avec 2 molécules de HCl. Cette solution contenait, dans 1000 parties pondérales, 1 partie de cousconine. De 1 centimètre cube à $0^{cc}.2$ de cette solution ont été étendus d'eau, selon qu'il était nécessaire, et l'on a ajouté 1 goutte de chaque réactif en solution concentrée. Résultats :

L'*ammoniaque* ainsi que l'*hydroxyde de sodium* donnent encore un faible précipité floconneux dans la solution à $^1/_{10000}$; dans la solution à $^1/_{15000}$, plus de réaction.

1 goutte de solution de *picrate de potassium* produit un trouble laiteux dans la solution à $^1/_{1000}$; si l'on ajoute une plus grande quantité de solution de picrate, un précipité jaune floconneux. A $^1/_{3000}$, il ne se produit qu'un trouble léger, même quand on ajoute beaucoup de solution de picrate.

Le *bichromate de potassium* donne à $^1/_{1000}$ un abondant précipité jaune; à $^1/_{3000}$, un trouble encore considérable; à $^1/_{4000}$, un faible trouble.

Iodure de potassium dans la solution à $^1/_{1000}$, rien

Sulfocyanure de potassium, même solution; faible précipité blanc. Dans la solution à $^1/_{1500}$, trouble à peine sensible.

Le *sulfate d'ammonium* rend la solution à $^1/_{1000}$ *légèrement visqueuse*, par suite de précipitation de sulfate de cousconine finement divisé; la solution ne se trouble pas.

Le *tannin* ainsi que le *perchlorure de mercure* ne réagissent pas sur la solution à $^1/_{1000}$.

Solution de platine. — A $^1/_{2000}$, abondant précipité blanc, floconneux; à $^1/_{2500}$, trouble excessivement faible.

Le *chlorure d'or*, dans la solution à $^1/_{5000}$, donne un fort précipité blanc rosé; à $^1/_{9000}$, trouble très-faible.

L'*iodure double de potassium et de mercure* donne dans la solution à $^1/_{4000}$ un précipité jaune, floconneux, abondant; dans la solution à $^1/_{50000}$, trouble bien reconnaissable; dans la solution à $^1/_{60000}$, opalescence.

L'*iodure de potassium iodé* donne dans la solution à $^1/_{5000}$ un fort précipité jaune; à $^1/_{60000}$, la réaction disparaît.

L'*acide phosphotungstique* trouble faiblement la solution à $^1/_{6000}$. Cependant si à cette solution on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique, il se produit un fort précipité blanc. Dans ces dernières conditions, il y a un faible trouble à $^1/_{30000}$. C'est vers $^1/_{60000}$ qu'il faut chercher la fin de la réaction.

Le *perchlorure de fer* ne donne pas de réaction.

Le *ferrocyanure de potassium* donne à $^1/_{1000}$ un faible précipité blanc.

Le *ferricyanure de potassium* donne encore un faible trouble à $^1/_{4000}$.

Le *cobalticyanure de potassium* donne de plus, à $^1/_{1000}$, un fort précipité blanc; à $^1/_{3000}$, un faible trouble.

Qu'elle ait cristallisé dans l'éther, dans l'acétone ou dans l'alcool, la cousconine contient de l'eau de cristallisation. Elle en perd une partie dans l'exsiccateur, le reste à 80 degrés.

L'analyse de la cousconine desséchée à l'air a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr}.2477$ de substance, cristallisée dans l'acétone et chauffée jusqu'à 100 degrés, ont donné $0^{gr}.0207$ d'eau.

II. $0^{gr}.349$ de cousconine, cristallisée de même, mais chauffée jusqu'à 80 degrés, ont donné $0^{gr}.0305$ d'eau.

III. $0^{gr}.2465$, cristallisés dans l'éther, chauffés à 80° centigrades, $0^{gr}.020$ de H^2O.

De plus :

IV. $0^{gr}.2236$ de substance amorphe, obtenue par décomposition du sulfate en solution aqueuse, au moyen de l'ammoniaque, puis fondue à 180 degrés, ont donné $0^{gr}.573$ de CO^2 et $0^{gr}.142$ de H^2O.

V. $0^{gr}.227$ de substance cristallisée, desséchée à 100 degrés, ont fourni $0^{gr}.581$ de CO^2 et $0^{gr}.1395$ de H^2O.

$0^{gr}.2968$ de la même matière ont donné $0^{gr}.021311$ de N.

De là, on calcule pour l'alcaloïde deshydraté la formule $C^{23}H^{26}N^2O^4$; pour l'alcaloïde hydraté, cristallisé, $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 2H^2O$.

	Calculé d'après $C^{23}H^{26}N^2O^4$		Trouvé. IV	Trouvé. V
C^{23}	276	70.05	69.88	69.80
H^{26}	26	6.60	6.91	6.82
N^2	28	7.11	.....	7.18
O^4	64	16.24	.....	.....
	394	100.00		

	$C^{23}H^{26}N^2O^4 + 2H^2O$	I	II	III
$2H^2O$	8.37	8.31	8.73	8.12

L'alcaloïde complétement déshydraté fond à 110 degrés, sans correction, en un liquide brun sombre, qui, pendant le refroidissement, se solidifie à l'état amorphe. Quand on pousse plus loin la chaleur, la cousconine prend une coloration de plus en plus sombre, mais elle retient toujours, même quand on a chauffé longtemps à 130 degrés, des quantités considérables d'alcool non altéré. Quand on chauffe l'alcaloïde à 130 degrés, avec 2 molécules d'acide sulfurique étendu et un peu de glycérine, il se transforme en une substance amorphe, insoluble dans l'éther. Cette substance forme avec l'eau une solution brun sombre; si l'on verse un excès d'ammoniaque dans cette solution, la matière se précipite en flocons bruns.

La solution alcoolique de cousconine ne présente pas de réaction instantanée avec le papier rouge sensible de tournesol; mais si le papier imbibé de la solution est abandonné à l'air, une coloration bleue, *faible*, apparaît progressivement. Il semble donc que la cousconine soit une base végétale très-faible.

Cette particularité de la cousconine se manifeste dans ses sels dits *neutres* qui colorent plus ou moins fortement le papier bleu de tournesol. Les sels solubles dans l'eau ont une saveur âpre d'abord, puis faiblement amère; le sulfate neutre a une saveur brûlante qui rappelle celle de l'essence de menthe poivrée.

On a préparé les sels suivants de la cousconine et on les a étudiés avec quelques détails.

Le *sulfate neutre de cousconine* précipite par addition de sulfate d'ammonium à la solution acétique, en une masse gélatineuse blanc jaunâtre, qui ne présente pas trace de cristallisation. On a purifié cette matière en la dissolvant dans l'eau chaude, en la rassemblant sur un filtre et en l'étendant entre des feuilles de papier buvard pour enlever l'eau-mère. Cette masse gélatineuse s'est desséchée de la sorte en une masse jaune cornée qui, dans l'exsiccateur, a diminué de poids notablement et qui ensuite, chauffée à 100 degrés, a encore perdu environ 2 pour 100 d'eau.

Dans l'eau froide, le sel ne se gonfle que d'une manière insignifiante; vient-on à chauffer, il se dissout avec une excessive lenteur. Cela tient sans doute à sa forme compacte.

L'alcool concentré dissout facilement le sel et le précipite, quand on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée, d'abord en masses cristallines, feuilletées, puis en masses gélatineuses. Agite-t-on un peu l'eau, le sel se sépare immédiatement sous forme gélatineuse.

On a desséché le sel à 100 degrés pour l'analyser.

> 0gr.3215 de substance ont donné 0gr.0842 de sulfate de baryte.

Par conséquent, la composition de ce sel répond à la formule $2\,C^{23}H^{26}N^2O^4, SO^4H^2$.

	Calculé.	Trouvé.
SO^3	9.02	8.99

Le *sulfate acide de cousconine*, précipité gélatineux qui se forme lorsque la solution aqueuse et chaude du sulfate neutre est mélangée avec de l'acide sulfurique étendu. Ce sel se dissout difficilement dans l'eau froide; il ne paraît pas être capable de cristallisation.

Le *chlorhydrate neutre de cousconine,* précipité gélatineux qui se forme immédiatement quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution aqueuse de l'acétate. Ce sel ne forme pas non plus de cristaux.

Additionnée de solution de sublimé, la solution de chlorhydrate de cousconine chauffée donne un précipité blanc pulvérulent d'une *combinaison de chlorhydrate de cousconine et de perchlorure de mercure.*

> 0gr.2875 de cette substance desséchée à l'air ont perdu, à 100° centigrades, 0gr.0105 de H^2O; en outre, on a obtenu 0gr.083 de HgS et 0gr.1495 de AgCl : ce qui fait 3.61 pour 100 de H^2O, 24.89 pour 100 de Hg et 13.23 pour 100 de Cl. La formule
>
> $$C^{23}H^{26}N^2O^4, HCl + HgCl^2 + 2\,H^2O$$
>
> exigerait 4.88 de H^2O, 27.13 de Hg et 14.44 de Cl. Il est probable que ce sel, au moment de sa formation, entraîne un peu d'alcaloïde libre, de là cette différence.

Le *chlorhydrate chloroplatinique de cousconine* forme un précipité jaune sombre lorsqu'on ajoute à froid du chlorure de platine à la solution aqueuse du chlorhydrate. Ce précipité est complétement amorphe; il se dissout difficilement dans l'eau chaude et dans l'eau froide.

> 0gr.2333 du sel desséché à l'air ont donné dans l'exsiccateur 0gr.0115 de H^2O, chauffés à 120 degrés, 0gr.0038 de H^2O, soit, en tout, 0gr.0153 de H^2O et à la combustion 0gr.0351 de Pt.

Cette combinaison répond donc à la formule suivante :

$$2(C^{23}H^{26}N^2O^4.HCl) + PtCl^4 + 5H^2O.$$

	D'après le calcul.	D'après l'analyse.
Pt	15.24	15.05
$5\,H^2O$	6.96	6.05

Le *chlorhydrate de chlorure aurique de cousconine* est un précipité floconneux, amorphe, jaune sale, qui se décompose rapidement, surtout quand on chauffe.

Le *bromhydrate de cousconine* est une matière gélatineuse, incolore, qui se forme quand on mélange la solution aqueuse de l'acétate avec du bromure de potassium. Cette substance se dissout assez facilement dans l'eau froide; le bromure de potassium la précipite aussi de cette dissolution.

L'*iodhydrate de cousconine* est un précipité amorphe, jaune pâle, que la solution d'iodure de potassium produit dans la solution aqueuse de l'acétate. Généralement ce précipité devient cristallin au bout de quelque temps, parfois aussi gélatineux. Il fond dans l'eau bouillante, mais il ne fond pas à 100 degrés isolément, quand il a été préalablement desséché dans l'exsiccateur. L'eau pure le dissout très-bien, la solution d'iodure de potassium difficilement.

Le *sulfocyanhydrate de cousconine,* obtenu par un procédé analogue à celui qui a servi pour

le sel précédent, est une poudre amorphe jaune pâle, qui est jaune de soufre après dessiccation à 90 degrés, température à laquelle ce sel ne fond pas.

I. $0^{gr}.2242$ de substance desséchée à l'air ont perdu, à 90 degrés, $0^{gr}.0137$ de H^2O, et, après décomposition par la baryte, etc., $0^{gr}.0520$ de SO^4Ba.

II, $0^{gr}.3558$ de matière desséchée à l'air ont perdu, dans l'exsiccateur, $0^{gr}.0228$ d'eau, puis, à 115 degrés, encore $0^{gr}.0008$ de H^2O.

D'après la formule $C^{23}H^{26}N^2O^4.CNSH + 2H^2O$, on calcule

CNSH	12.05
$2H^2O$	7.36

Tandis que par l'analyse on trouve :

	I	II
CNSH	11.74	....
$2H^2O$	6.11	6.63

Le *nitrate de cousconine* est précipité de la solution aqueuse de l'acétate par l'acide nitrique étendu. Flocons gélatineux qui se dissolvent difficilement dans l'eau froide.

L'*acétate de cousconine* se produit quand on traite à une douce chaleur l'acide acétique étendu par un excès de cousconine ; solution légèrement jaunâtre, se prend en gelée par le refroidissement, pourvu qu'il y ait concentration suffisante ; mais si la solution est étendue dans une certaine mesure, elle ne devient que visqueuse par le refroidissement. L'eau de phénol produit dans la solution de l'acétate un précipité blanc, amorphe, floconneux, qui vraisemblablement, se compose d'acétate de phénol-cousconine.

Le *citrate de cousconine* se sépare à l'état de gelée incolore, difficilement soluble dans l'eau froide, quand on ajoute une solution de citrate de sodium à une solution d'acétate de cousconine.

Le *tartrate neutre de cousconine*, obtenu au moyen du sel de Seignette, ressemble, sous tous les rapports, au sel précédent.

L'*oxalate neutre de cousconine* a été obtenu d'une manière analogue à celle à laquelle on a eu recours pour le sel précédent. L'oxalate neutre de cousconine est également gélatineux ; il se dissout facilement dans l'eau bouillante et se sépare de nouveau à l'état gélatineux pendant le refroidissement. L'alcool chaud le dissout assez facilement et, pendant le refroidissement, l'abandonne sous forme de gelée qui, peu à peu, devient blanche, tandis qu'il se forme de petites aiguilles microscopiques. Ce sel, desséché à l'air, forme une masse jaune cornée.

Sel acide. — Ce sel se précipite à l'état gélatineux, quand on mélange le sel neutre avec de l'acide oxalique.

L'*hyposulfite de cousconine* est un sel blanc gélatineux qui se produit même lorsque la solution aqueuse de l'acétate est très-étendue. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude et se sépare pendant le refroidissement à l'état de masse gélatineuse tremblotante.

L'*hyposulfite de phénol-cousconine* est un précipité blanc, flaconneux, se massant un peu. Il est produit par l'eau du phénol dans la dissolution aqueuse du sel précédent.

Le *salicylate de cousconine* est jaune pâle, floconneux, évidemment cristallin ; il se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, très-facilement dans l'alcool ordinaire, et s'agglomère vers 100 degrés en perdant deux molécules de H^2O, en une masse jaune sombre.

A l'analyse :

$0^{gr}.136$ de substance ont donné $0^{gr}.008$ d'eau = 5.8 pour 100. (D'après les calculs 6.3 pour 100.)

On le voit par ce qui précède, la cousconine forme des sels qui, à l'exception du sel de platine, présentent un aspect peu encourageant pour les recherches. C'est pour ce motif que je n'ai pas cru devoir poursuivre cette étude.

II. — Aricine.

On sépare l'aricine de la cousconine et de l'alcaloïde amorphe, au moyen de l'acide acétique; l'acétate d'aricine reste à l'état de poudre cristalline (voir plus haut). On fait bouillir cette poudre avec de l'eau à laquelle on a ajouté très-peu d'acide acétique, on filtre la solution encore chaude, on traite par le carbonate de soude la partie qui n'est pas dissoute, et l'on purifie l'alcaloïde ainsi débarrassé de l'acide acétique, en le faisant cristalliser à plusieurs reprises au sein de l'alcool chaud modérement étendu, auquel on ajoute un peu de charbon animal.

L'aricine forme de beaux prismes blancs qui, à la température ordinaire, se dissolvent très-facilement dans le chloroforme, assez facilement dans l'éther, peu dans l'alcool, pas du tout dans l'eau. A 18 degrés, la dissolution d'une partie d'aricine exige 20 parties d'éther ($\delta = 0.72$) et 235 parties d'alcool à 80 v. pour 100. L'alcool bouillant dissout très-facilement l'aricine et la laisse déposer en beaux prismes par le refroidissement.

Quand on plonge un papier de tournesol rouge, sensible, dans la solution alcoolique d'aricine, la réaction est d'abord alcaline; mais la solution s'est-elle desséchée, alors seulement on remarque que le papier a légèrement bleui.

A 188 degrés (sans correction), l'aricine fond en un liquide brunâtre qui, chauffé au-delà de cette température, se décompose de plus en plus. Après la fusion, l'alcaloïde se solidifie à l'état amorphe.

L'acide sulfurique concentré dissout l'aricine en prenant une coloration jaune verdâtre qui devient brun sombre si l'on chauffe. L'acide sulfurique contenant de l'oxyde de cérium ou de l'oxyde de fer se comporte de même. Mais si l'acide sulfurique renferme du molybdate d'ammonium, une petite quantité d'aricine lui communique, sous l'influence de la chaleur, une belle coloration bleu sombre qui devient vert-olive quand on chauffe plus fort, et qui reprend son aspect primitif par le refroidissement.

L'acide nitrique concentré le colore en vert sombre et le dissout peu à peu en devenant jaune verdâtre.

La solution de chlorure de chaux produit dans la solution chlorhydrique concentrée une coloration jaune-pâle, qui n'est pas caractéristique pour l'alcaloïde, même quand on ajoute un excès d'ammoniaque.

Les solutions aqueuses de l'alcaloïde dans les acides en excès (acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide acétique, etc.) ne présentent aucune fluorescence.

Comme pour la cousconine, on a fixé aussi pour l'aricine la limite de la faculté que certaines substances ont de réagir sur cet alcaloïde. A cet effet, on a préparé une solution aqueuse d'aricine, contenant dans 1000 parties une partie d'aricine combinée ou dissoute dans 2 molécules de HCl. On a pris de cette solution une quantité variable entre $0^{cc}.2$ et 2 centimètres cubes; on a étendu d'eau dans la proportion convenable, et l'on a mélangé avec une goutte de la solution concentrée du réactif en expérience. Voici les résultats que l'on a pu ainsi formuler :

Ammoniaque et *lessive de soude.* — Dans la solution à $^1/_{15000}$, un trouble blanc se produit immédiatement; dans la solution à $^1/_{20000}$, quelques flocons au bout de peu d'instants, surtout si l'on agite.

Carbonate de soude. — Dans la solution à $^1/_{25000}$, précipité immédiat; par contre, dans la solution à $^1/_{30000}$, quelques flocons seulement au bout d'un petit nombre de minutes.

Perchlorure de mercure. — Ne produit aucun effet dans la solution à $^1/_{1000}$.

Chlorure de platine. — Dans la solution à $^1/_{2500}$, fort précipité jaune; dans la solution à $^1/_{3000}$, trouble très-faible.

Chlorure d'or. — Dans la solution à $^1/_{11000}$, abondant précipité blanc sale; dans la solution à $^1/_{13000}$, trouble très-léger.

Iodure de potassium. — Dans la solution à $^1/_{1500}$, il se forme aussitôt un précipité blanc;

dans la solution à $^1/_{2000}$, prismes blancs au bout de quelques minutes. Par addition d'une plus grande quantité de solution d'iodure de potassium, la réaction devient plus sensible.

Iodure de potassium iodé. — Dans la solution à $^1/_{5000}$, fort précipité brun-jaune; dans la solution à $^1/_{60000}$, plus de réaction.

L'*iodure double de mercure et de potassium* donne dans la solution à $^1/_{6000}$ un fort précipité blanc; dans la solution à $^1/_{60000}$, un faible trouble; dans la solution à $^1/_{70000}$, plus rien qu'une faible opalescence.

L'*acide phosphotungstique* donne dans la solution à $^1/_{10000}$, sans addition d'un peu d'acide nitrique ou d'acide sulfurique, un trouble excessivement faible; par addition de ces acides, un fort précipité blanc; avec lesdits acides dans la solution à $^1/_{50000}$, encore un léger trouble.

Le *bichromate de potassium* produit dans la solution à $^1/_{3000}$ un fort précipité jaune qui peut être augmenté par un excès de sel. A $^1/_{3500}$ il se produit à peine un précipité sensible, mais ce précipité devient très-fort quand on ajoute un assez grand excès de sel de potassium; à $^1/_{4000}$, il ne se produit qu'un faible trouble, même dans ces dernières circonstances.

Le *picrate de potassium* donne dans la solution à $^1/_{3000}$ un précipité jaune floconneux; dans la solution à $^1/_{5500}$, rien; une addition ultérieure de solution de picrate produit alors encore un précipité qui, dans la solution à $^1/_{10000}$, se réduit à un faible trouble laiteux.

Ferrocyanure de potassium. — Dans la solution à $^1/_{2000}$, précipité blanc cristallin; dans la solution à $^1/_{3000}$, pas de précipité immédiat; seulement, au bout de quelques minutes, il se sépare des aiguilles microscopiques.

Ferricyanure de potassium. — Dans la solution à $^1/_{3000}$, précipité blanc; dans la solution à $^1/_{3500}$, plus rien qu'un faible trouble.

Cobalticyanure de potassium. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, précipité blanc floconneux, abondant; dans la solution à $^1/_{3000}$, trouble très-faible.

Sulfocyanure de potassium. — Dans la solution à $^1/_{3000}$, aussitôt précipité blanc, devenant cristallin; à un plus grand degré de dilution, il ne se produit de précipité qu'après addition d'une plus grande dose du réactif; parfois il se forme, dans ce dernier cas, des aiguilles blanches.

Sulfate d'ammonium. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, rien.

Acide sulfurique dilué. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, rien non plus.

Oxalate d'ammonium. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, d'abord rien; au bout de quelques instants, il se forme des flocons qui deviennent cristallins.

Acide oxalique. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, rien; mais, au bout de quelques heures, dépôt abondant de rhomboèdres.

Acide nitrique concentré. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, aussitôt précipité blanc cristallin; dans la solution à $^1/_{1500}$, prismes incolores se formant seulement au bout de quelques heures.

Tannin. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, donne un faible précipité blanc floconneux.

Perchlorure de fer. — Dans la solution à $^1/_{1000}$, pas de réaction.

L'aricine se comporte donc, sous plusieurs rapports, comme la cousconine; mais, en général, elle est plus difficilement soluble que cet alcaloïde.

La saveur de l'aricine est très-légèrement astringente; elle n'est pas amère.

En solution alcoolique ou en solution éthérée, elle dévie à gauche le plan de la lumière polarisée; en solution chlorhydrique, elle n'exerce aucune action.

La solution chlorhydrique contenait $p = 1$ alcaloïde, 3 molécules de HCl dans l'eau, t était 15°, $l = 220$; on n'a pas observé de déviation. Relativement aux autres solutions, on peut dire que l'on a fait les observations suivantes, à $t = 15$.

Pour la solution dans l'éther ($\delta = 0.72$) :

$p = 1$	$(\alpha)D =$	$-94°.77$
2		$-94°.77$
2.5		$-94°.64$

Par conséquent, en moyenne, $(\alpha)D = -94°.73$;

Pour la solution dans 97 volumes pour 100 d'alcool

$$p = 1 \qquad (\alpha)D = -54°.09.$$

L'aricine cristallise au sein de l'eau sans en retenir; aussi ne perd-elle rien sous l'exsiccateur, ni à 120 degrés; elle ne subit, du reste, aucun changement. L'analyse de l'alcaloïde cristallisé a fourni les nombres suivants :

0gr.2582 ont donné 0gr.6615 de CO^2 et 0gr.1565 de H^2O
0gr.302 — 0gr.0218415 de N.

Il suit de là que l'aricine a exactement la même formule que la cousconine anhydre, c'est-à-dire $C^{23}H^{26}N^2O^4$.

	La formule exige :		On a trouvé.
C^{23}	276	70.05	69.88
H^{26}	26	6.60	6.74
N^2	28	7.11	7.23
O^4	64	16.24	...
	394	100.00	

Cette analyse confirme celle de Manzini et indique que le dosage de Pelletier porte l'azote à un chiffre trop élevé. Pelletier annonce en même temps, au nom de Coriol, que l'acide sulfurique neutralise l'aricine; mais je n'ai pas pu observer cette propriété sur cet alcaloïde. Loin de là, j'ai trouvé que tous les sels dits neutres ont une réaction plus ou moins acide, ce qui s'explique très-bien quand on emploie l'eau comme dissolvant, car, dans ce cas, il se sépare une certaine quantité d'alcaloïde. Toutes les solutions salines se colorent en jaune, au bout de quelque temps, par suite de la transformation de l'alcaloïde en substance colorée amorphe.

L'analyse des sels d'aricine a présenté, dans quelques cas, certaines difficultés, un sel d'aricine difficilement soluble se déposant à côté de l'acide engagé dans un précipité. Ainsi on ne pouvait éliminer immédiatement par le nitrate d'argent l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'aricine, parce que du nitrate d'aricine se déposait en même temps qu'il se formait du chlorure d'argent. Il fallait donc séparer l'aricine d'une manière quelconque, puis doser l'acide.

Il est plus simple de doser immédiatement l'aricine. A cet effet, le sel de cet alcaloïde précipité est rassemblé sur un filtre pesé et desséché à 100 degrés. Au poids obtenu, on ajoute la quantité d'alcaloïde (1 milligramme environ) que l'on peut enlever, par l'éther, à l'eau de lavage après l'avoir concentrée et l'avoir, au besoin, saturée d'ammoniaque.

Chlorhydrate d'aricine. — On l'obtient en dissolvant l'aricine dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud. Le chlorhydrate cristallise pendant le refroidissement de la dissolution. Il forme des prismes blancs, déliés, qui se dissolvent très-difficilement dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'alcool et dans le chloroforme. Toutes les solutions se colorent peu à peu en jaune ; le sel lui-même se colore en jaune quand on l'abandonne dans l'exsiccateur. La saveur est d'abord faiblement astringente, plus tard très-faiblement amère.

Le chlorhydrate d'aricine se dissout dans l'eau tiède en laissant déposer de l'aricine amorphe; quand on chauffe plus fort, la solution se trouble et abandonne encore un peu d'aricine; mais alors cette aricine est cristalline. La solution réagit d'une manière fortement acide.

Lorsque la solution chaude est faiblement concentrée, il arrive aussi que cette solution se refroidit en une masse gélatineuse, dans laquelle se forment bientôt des noyaux cristallins blancs, jusqu'à ce que tout se soit transformé en cristaux.

Le sel desséché à l'air contient de l'eau de cristallisation qui se dégage complètement dans l'exsiccateur.

I. 0gr.277 desséchés dans l'exsiccateur ont donné 0gr.0225 de H^2O.
II. 0gr.739 — — — 0gr.0620 —
III. 0gr.275 — — ou desséchés à 100 degrés, ont donné 0gr.090 de Ag Cl.

De là la formule $C^{23}H^{26}N^2O^4, HCl + 2H^2O$.

	Le calcul exige :	On a trouvé : I	II
$2H^2O$	7.72	8.12	8.39
	$C^{23}H^{26}N^2O^4, HCl.$	III	
Cl	8.23	8.09	

Quand on ajoute de l'eau de phénol à la solution aqueuse du chlorhydrate, il se produit d'abord un trouble laiteux dans cette solution, et, finalement, il se sépare une combinaison oléagineuse qui contient du phénol.

L'aricine ne paraît pas capable de former une combinaison avec 2 molécules de HCl; du moins les aiguilles blanches qui se sont produites quand on a ajouté de l'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse du chlorhydrate ne se composaient que d'aricine.

Sel de platine. — On l'a obtenu en précipitant par la solution de platine la solution faiblement chauffée du chlorhydrate; il s'est formé un précipité amorphe, orangé, peu soluble dans l'eau froide. L'eau chaude le dissout un peu plus facilement; la partie non dissoute fond et se réunit. L'alcool le dissout lentement en se colorant en jaune, et, en s'évaporant, l'abandonne à l'état amorphe dans l'exsiccateur.

Manzini assure qu'il est parvenu à faire cristalliser ce sel; quant à moi, je n'y ai pas réussi.

0gr.399 du sel de platine, desséché à l'air, ont donné dans l'exsiccateur, puis à 115 degrés, 0gr.0283 de H^2O, et à la combustion 0gr.0605 de Pt.

Ce sel a donc la même composition centésimale que le sel de cousconine correspondant; il a pour formule :

$$2\,(C^{23}H^{26}N^2O^4HCl)\,PtCl^4 \;+\; 5H^2O.$$

	Calcul.	Analyse.
Pt	15.24	15.15
$5H^2O$	6.96	7.09

Sel d'or. — La solution aqueuse du chlorhydrate, additionnée de solution d'or, donne un précipité amorphe jaune-rosé, sale, qui dépose de l'or, aussitôt qu'on chauffe le mélange.

Sulfate d'aricine neutre. — Deux molécules d'aricine ont été mélangées avec 1 molécule d'acide sulfurique et avec la quantité d'alcool nécessaire pour dissoudre la combinaison; cette solution a été évaporée à une douce chaleur; lorsque la concentration a été suffisante, le sel s'est séparé, formant une masse gélatineuse qui se composait de minces aiguilles. Lorsque la liqueur-mère a été décantée, il s'est desséché à l'air en une masse cornée. De la substance desséchée à 110 degrés, 0gr.3105 ont donné 0gr.0815 de SO^4Ba.

Ce sel est donc composé à 110 degrés, selon la formule $2C^{23}H^{26}N^2O^4.SO^4H^2$.

	D'après le calcul.	Par l'analyse.
SO^3	9.03	9.01

Le sulfate neutre d'aricine se dissout assez facilement dans l'eau froide, un peu d'alcaloïde se sépare; la solution prend une réaction nettement acide. La solution aqueuse, chaude, ne devient pas gélatineuse par le refroidissement pourvu que la concentration soit modérée.

Sel acide. — On l'obtient: 1° en chauffant le sulfate neutre avec de l'acide sulfurique étendu; 2° en mélangeant la solution aqueuse et chaude du chlorhydrate avec un peu d'acide sulfu-

rique. Dans ce dernier cas, le sel acide se sépare immédiatement en petits prismes blancs, groupés en étoile. Il se dissout très-difficilement dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'eau chaude, plus facilement aussi dans l'alcool chaud, et cristallise en prismes blancs, au sein de cette dissolution. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

A l'analyse :

$0^{gr}.259$ de substance desséchée à l'air ont donné 0^{gr} 124 de SO^4Ba.

	$C^{23}H^{26}N^2O^4, SO^4H^2$ Exige	On a trouvé :
SO^3	16.26	16.44

Hyposulfite d'aricine — Précipité blanc pulvérulent qui se forme quand on ajoute de l'hyposulfite de soude à la solution aqueuse du chlorhydrate. L'eau chaude dissout le sel et l'abandonne ensuite, pendant le refroidissement, en aiguilles microscopiques qui forment une masse gélatineuse.

L'*oxalate d'aricine neutre* se précipite, sous forme de poudre blanche cristalline, quand on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque à la solution aqueuse du chlorhydrate. Assez difficilement soluble dans l'eau froide.

Oxalate d'aricine, acide. — De la solution aqueuse et chaude du chlorhydrate, l'acide oxalique précipite l'oxalate acide d'aricine sous forme de prismes blancs, qui se convertissent, au bout de peu de temps, en rhomboèdres, même quand ils sont séparés de la liqueur-mère. Il se dissout un peu dans l'alcool chaud et il cristallise en prismes par le refroidissement. Une partie de sel cristallisé exige, pour se dissoudre, 2025 parties d'eau à 18° centigrades J'ai utilisé cette dernière propriété à plusieurs reprises pour séparer l'aricine de la cousconine.

Le sel rhomboédrique contient de l'eau de cristallisation qui est chassée à 100 degrés. Alors il est coloré en jaune et très hygroscopique.

A l'analyse :

I.	$0^{gr}.3435$	du sel	à 100 degrés	ont donné	$0^{gr}.0235$	de H^2O		
II.	$0^{gr}.237$	—	—	—	$0^{gr}.0160$	—		
III.	$0^{gr}.2775$	—	—	—	$0^{gr}.0180$	—		
IV.	$0^{gr}.3255$	—	110	—	$0^{gr}.0210$	—	et $0^{gr}.2467$ d'aricine.	
V.	$0^{gr}.2575$	—	desséché à 110 degrés ont donné $0^{gr}.5795$ de CO^2 et $0^{gr}.1385$ de H^2O.					

De là la formule : $C^{23}H^{26}N^2O^4C^2H^2O^4 + 2H^2O$

	La formule exige :	On a trouvé : I	II	III	IV
$2H^2O$	6.92	6.84	6.75	6.48	6.45
Aricine	75.77	....	....	....	75.79

	$C^{23}H^{26}N^2O^4, C^2O^4H^2$ à 110 degrés.		V
C^{25}	300	61.98	61.39
H^{28}	28	5.78	5.96
N^2	28	5.78	....
O^8	128	26.46	....
	484	100.00	

Nitrate d'aricine. — Précipité en cristaux, lorsque la solution aqueuse faiblement chauffée du chlorhydrate est mélangée avec de l'acide nitrique étendu, il forme des prismes blancs, ténus, qui sont presque insolubles dans l'acide chlorhydrique, mais qui se dissolvent, au contraire, dans l'alcool. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

$0^{gr}.4382$ de substance, desséchée à 100 degrés, ont donné $0^{gr}.3756$ d'aricine.

	$C^{23}H^{26}N^2O^4, NO^3H$ exige	On a trouvé :
Aricine	86.21	85.72

Bromhydrate d'aricine. — Poudre blanche amorphe, qui se précipite quand on ajoute du bromure de potassium à la solution aqueuse du chlorhydrate.

Iodhydrate d'aricine. — Obtenu par un procédé analogue, forme de menus prismes blancs, insolubles dans la solution d'iodure de potassium, très-difficilement solubles dans l'eau froide, difficilement solubles dans le chloroforme, un peu plus facilement dans l'alcool. Ces deux dernières solutions se colorent en jaune, au bout de peu de temps.

Pour analyser ce sel, on l'a desséché dans l'exsiccateur; il n'y a pas eu de perte appréciable.

Du sel desséché dans l'exsiccateur et n'éprouvant aucune perte à 100 degrés,

0gr.360 ont donné 0gr.2714 d'aricine, ce qui conduit à la formule $C^{23}H^{26}N^2O^4$, HI.

	La formule exige	On a trouvé :
Aricine	75.47	75.39

Le *sulfocyanhydrate d'aricine* a été obtenu par double décomposition de chlorhydrate d'aricine et de sulfocyanate de potassium en solution aqueuse, étendue et chaude. Cristallise en petits prismes blancs, anhydres, difficilement solubles dans l'eau froide.

0gr.277 de substance, desséchée à 110 degrés, ont donné 0gr.2411 d'aricine.

	$C^{23}H^{26}N^2O^4$, CNSH exige	On a trouvé :
Aricine	86.97	87.04

Le *salicylate d'aricine* se précipite sous forme de poudre jaune pâle qui paraît être amorphe, quand on mélange la solution aqueuse de chlorhydrate d'aricine avec du salicylate d'ammonium. Le salicylate se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'alcool, et il fond déjà, au dessous de 100 degrés, en une huile jaune.

0gr.4575 de substance, desséchée à l'air, ont donné, d'abord dans l'exsiccateur, puis à 110 degrés, en totalité 0gr.027 de H^2O.

De la substance fondue

0gr.3069 ont donné 0gr.7555 de CO^2 et 0gr.1715 de H^2O.

La formule du sel desséché à l'air est donc $C^{23}H^{26}N^2O^4, C^7H^6O^3 + 2H^2O$, la formule du sel desséché à 110 degrés $C^{23}H^{26}N^2O^4, C^7H^6O^3$.

	La première formule exige :		On a trouvé
$2H^2O$		6.34	5.90
	La seconde formule :		
C^{30}	360	67.66	67.13
H^{32}	32	6.01	6.20
N^2	28	5.24	....
O^7	112	20.09	....
	532	100.00	

L'*acétate d'aricine* se produit quand on mélange la solution aqueuse et chaude du chlorhydrate d'aricine avec l'acétate de sodium, ou quand on ajoute de l'acide acétique à la solution aqueuse du chlorhydrate.

L'aricine se distingue par cette curieuse réaction de tous les autres alcaloïdes que j'ai connus jusqu'à présent.

L'acétate forme de petits cristaux blancs granuleux; il se dissout très-difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, et il cristallise de nouveau pendant le refroidissement de la dissolution. L'acide acétique concentré ne dissout pas le sel beaucoup plus facilement que l'eau pure. L'acétate d'aricine contient de l'eau de cristallisation qui se dégage dans l'exsiccateur; vient-on à chauffer le sel à 100 degrés, lorsque le poids est devenu constant, l'acide se dégage aussi et l'alcaloïde reste libre.

I. 0gr.244 de sel, desséché à l'air, ont donné dans l'exsiccateur 0gr.0245 de H^2O et à 100° centigrades 0gr.0290 d'acide acétique.

II. 0gr.2298 ont donné, de la même manière, 0gr.0248 de H^2O et 0gr.0255 d'acide acétique.

Par conséquent la formule de l'acétate d'aricine est $C^{23}H^{26}N^2O^4, C^2H^4O^2 + 3H^2O$.

	La formule exige :	On a trouvé : I	II
$C^2H^4O^2$	11.81	11.96	11.09
$3H^2O$	10.61	10.04	10.79

Le *citrate acide d'aricine* se sépare, en aiguilles incolores, de la solution aqueuse de l'alcaloïde dans l'acide citrique. Ces aiguilles se dissolvent assez facilement dans l'eau froide.

Le *tartrate d'aricine, neutre*, est un précipité blanc pulvérulent, que la solution du sel de Seignette produit dans la solution modérément concentrée du chlorhydrate. Le sel se dissout dans l'eau, sous l'influence de la chaleur, et, par le refroidissement, il se dépose en prismes blancs; lorsque le liquide est à un certain degré de concentration, le tartrate neutre d'aricine se dépose aussi sous forme gélatineuse.

Les recherches que je viens de présenter ont permis de reconnaître la nature controversée de l'aricine; elles complètent ma précédente communication sur ce sujet (1) et la rectifient en ce sens que Bouchardat et Winckler ont confondu la cinchonidine, Leverköhn et D. Howard (2) la cousconine avec l'aricine. Leverköhn n'a pas aperçu cet alcaloïde parce qu'il négligeait les eaux-mères de son sulfate de cousconine.

L'aricine ne se transforme pas en quinine; quand on la chauffe à 130 degrés avec 2 molécules d'acide sulfurique, le produit qui apparaît n'est pas de la quinicine, mais cette substance amorphe à laquelle la cousconine donne naissance dans des conditions analogues. Par conséquent, si Delondre nous assure qu'en épuisant l'écorce aricinifère de quinquina de Bouchardat, il a obtenu de la quinine et non de l'aricine (3), ce résultat prouve que ce chimiste n'a pas opéré, comme auparavant Bouchardat, avec une écorce contenant de l'aricine.

Winckler non plus n'a, je dois le croire, jamais vu l'aricine. Si ce chimiste annonce qu'il a traité la véritable écorce de cousco de Pelletier et Coriol, cela peut signifier que Pelletier lui a expédié une écorce de cousco; mais ce n'était point l'écorce aricinifère. Pelletier a apparemment confondu plus tard ces deux écorces l'une avec l'autre. Ainsi seulement on peut s'expliquer que Wiggers regarde comme identique avec l'écorce de quinquina de Pelletier et Coriol, une écorce de cousco exempte d'aricine.

Pour ce qui concerne enfin le sulfate commercial d'aricine, j'ai, comme on le sait, déjà prouvé que, jusqu'à ce jour, on n'a dans le commerce désigné par ce nom qu'un sel de cinchonidine impur.

Nous sommes maintenant en mesure de déceler facilement l'aricine dans ce sulfate. Pour cela, il suffit de traiter le produit en question par une solution concentrée d'acide oxalique dans l'eau à une douce chaleur. Y a-t-il de l'aricine, il forme immédiatement un précipité cristallin composé plus tard de rhomboèdres. Ce précipité ne disparaît pas à l'ébullition parce que le sulfate acide d'aricine n'est que très-difficilement soluble.

Il est à peine nécessaire de dire que les spécimens de sulfate d'aricine précédemment essayés par moi ne sont pas sortis à leur avantage de cette épreuve. Dans un seul cas, il s'est formé une petite quantité d'une substance gélatineuse rappelant la quinovine.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLXXXI, p. 58.
(2) *Pharm Journ. Transact.*, 3e série, t. V, p. 908.
(3) *Quinologie*, par Delondre et Bouchardat, p. 29.

SUR L'OXYDATION PARTIELLE DES HUILES ESSENTIELLES

Quatrième partie (1)

CONTENANT UNE NOTE PRÉLIMINAIRE SUR LES ÉTHERS

Par Charles-T. Kingzett, F. C. S. Londres et Berlin.

A. *Oxydation de la térébenthine.* — Depuis ma dernière publication sur les terpènes et les produits de leur oxydation partielle, j'ai eu l'occasion de répéter toutes mes observations sur la solution aqueuse qui se forme lorsque la térébenthine est oxydée par un courant d'air en présence de l'eau. Il m'a été donné d'opérer sur une quantité de térébenthine qui ne s'élevait pas à moins de 50 gallons. Je n'ai à retirer ni à changer aucune de mes assertions antérieures; mais j'ai examiné plus attentivement certains points qui ne sont pas indignes d'une courte notice. Avant de vous en présenter l'ensemble, il convient de récapituler la plupart des produits de l'oxydation. Mes précédentes recherches ont établi que la térébenthine oxydée par le procédé que j'ai décrit forme du peroxyde d'hydrogène et de l'acide camphorique (pouvant provenir l'un et l'autre de l'action de l'eau sur le peroxyde camphorique $C^{10}H^{14}O^{4}$), de l'acide acétique, du camphre et certaines autres substances moins bien définies. La térébenthine augmente de densité et contient, après ce traitement, certains produits d'oxydation, parmi lesquels une nouvelle quantité de peroxyde camphorique.

Je suis parvenu à suivre la marche de cette oxydation et à étudier plus complétement la nature et les usages de la solution que j'ai décrite. Dans ces recherches, je me suis servi de vastes vaisseaux de terre disposés en série comme des flacons de Wolff. Chacun de ces récipients avait une capacité d'environ 20 gallons.

L'oxydation opère d'abord lentement; on en détermine la vitesse en déterminant d'heure en en heure la quantité de peroxyde d'hydrogène formée ; mais quand l'oxydation est franchement commencée, elle progresse plus rapidement; la production de peroxyde d'hydrogène et des autres produits augmente dans une mesure limitée uniquement par la quantité de térébenthine. Supposons maintenant que l'opération soit mise en train avec une quantité donnée de térébenthine, en présence d'une certaine quantité d'eau, à 60° centigrades, par exemple, la térébenthine commence lentement à s'oxyder et produit des corps dont nous avons déjà parlé. Ceux-ci se dissolvent, tandis que la térébenthine augmente graduellement de densité et que son point d'ébullition s'élève peu à peu. Si l'on n'ajoute pas de térébenthine fraîche à celle qui est déjà en expérience, il arrive un moment où la proportion de peroxyde d'hydrogène atteint son maximum; que l'on continue alors à souffler, le peroxyde d'hydrogène diminue lentement; il met à disparaître le même laps de temps qu'il a mis à se former. Si, d'autre part, on condense la térébenthine entraînée à l'état de vapeur par l'oxydation, et si on la retourne à l'oxydateur, ou, ce qui revient au même, si on ajoute de nouvelle térébenthine, l'oxydation continue aussi rapidement qu'auparavant, et il n'y a pas de limite à la quantité d'hydrogène formé.

Il est remarquable que la térébenthine en voie d'oxydation est capable de communiquer à la térébenthine qui n'a pas encore servi la facilité d'absorber l'oxygène aussi facilement que la première.

La lenteur de l'oxydation de la térébenthine fraîche et la plus grande vitesse de cette oxydation lorsque les molécules ont subi le changement qui détermine une oxydation rapide, ressortent des tableaux suivants qui sont relatifs à une expérience faite avec quelques gallons de térébenthine et d'eau :

(1) Voir *Moniteur scientifique* : première et deuxième parties, livraison de novembre 1875 ; troisième partie, livraison de février 1876.

	Grammes de H^2O^2 dans 100 centimètres cubes de solution.
Au bout de 37 heures	$0^{gr}.0651$
— 41 —	$0^{gr}.2000$
— 54 —	$0^{gr}.3000$
— 58 —	$0^{gr}.4500$

L'augmentation de la densité de l'essence de térébenthine, au fur et à mesure des progrès de l'oxydation, est mise en évidence par le tableau suivant relatif à d'autres expériences :

A l'origine, la densité de la térébenthine	= 0.864
Au bout de 24 heures, la densité de la térébenthine	= 0.880
— 28 — — —	= 0.881
— 32 — — —	= 0.888
— 44 — — —	= 0.949

Une autre fois :

Au bout de 16 heures, la densité de la térébenthine	= 0.8886
— 20 — — —	= 0.8996
— 26 — — —	= 0.9060
— 39 — — —	= 0.9136
— 46 — — —	= 0.9366
— 48 — — —	= 0.9476

Nous avons dit que le point d'ébullition s'élève au fur et à mesure des progrès de l'oxydation : témoin les déterminations suivantes, qui sont relatives à d'autres expériences.

La térébenthine employée dans cette expérience a présenté tour à tour les points d'ébullition indiqués dans la colonne I.

	I Térébenthine primitive.	II Térébenthine après 24 heures d'oxydation.	III Térébenthine après 27 heures d'oxydation.
10 pour 100 au-dessus de	157° centigrades.	162° centigrades.	165° centigrades.
20 — —	159° —	165°.5 —	166° —
30 — —	160° —	168° —	170° —
40 — —	160° —	171° —	171° —
50 — —	160°.5 —	174° —	174° —
60 — —	161° —	181° —	185° —
70 — —	162° —	193° —	206° —
80 — —	164° —	210° —	... —
95 — —	166° —	... —	... —

Relativement à ces déterminations, je ferai observer que, dans chaque cas, 100 centimètres cubes ont été soumis à la distillation par les procédés ordinaires, et que l'on a noté la température de 10 centimètres cubes en 10 centimètres cubes. Il est nécessaire de faire observer que la térébenthine, bien qu'elle ait été oxydée en présence de l'eau, est si chargée du peroxyde que j'ai découvert et décrit dans mes études antérieures, que, une fois parvenue à la température de 100° centigrades ou à peu près, elle entrait dans une vive effervescence due à un dégagement d'oxygène, et qu'il y avait beaucoup de chaleur mise en liberté, ainsi que l'indiquait l'élévation de la colonne thermométrique après l'enlèvement de la lampe. Je terminerai cette partie de mon Mémoire en disant que les propriétés antiseptiques et désinfectantes de la solution m'ayant inspiré l'idée d'en essayer la fabrication, ainsi que celle de l'essence-résidu sur une échelle commerciale, j'ai donné beaucoup de temps à l'étude des conditions propres à fournir les résultats les plus favorables. Dans ces essais, j'ai été grandement assisté par M. G. Brown, F. C. S., et je m'empresse de faire cette déclaration. J'ai été assez heureux pour obtenir aisément, dans certaines conditions, au moyen d'une petite quantité de térébenthine, d'eau et d'air, une solution contenant le peroxyde d'hydrogène et les autres substances désignées plus haut en proportions suffisantes pour être utilisées dans les applications sur lesquelles je me propose de m'arrêter dans la section B de mon Mémoire.

J'ai trouvé qu'une solution contenant assez de peroxyde d'hydrogène pour qu'un litre puisse dégager 1531 centimètres cubes d'oxygène ou 3062 centimètres cubes de ce gaz, selon qu'une ou deux molécules d'oxygène (dans H^2O^2) sont affectées, a toutes les propriétés que je me propose de décrire ; mais je dois dire tout d'abord que ces propriétés sont loin de dépendre entièrement du peroxyde d'hydrogène contenu dans la solution; elles tiennent aussi à l'acide camphorique et à d'autres corps, car elles ne sont sérieusement pas invalidées par la destruction totale du peroxyde d'hydrogène. Je vais décrire les expériences qui m'ont permis de faire ces constatations; seulement je commencerai par annoncer qu'une solution contenant 323 grains de peroxyde d'hydrogène par gallon contient aussi 367 grains d'acide camphorique et acétique; mais la proportion de chaque élément dépend beaucoup du mode de préparation.

B. *Propriétés antiseptiques et désinfectantes de la solution.* — En étudiant les propriétés de la solution que j'ai décrite, j'ai découvert qu'elle possède un grand pouvoir antiseptique et desinfectant ; j'ai été ainsi conduit à faire une étude assez complète de ce sujet, à rechercher les propriétés analogues possédées par les éléments connus de ma solution et à comparer les unes et les autres avec celles de l'acide salicylique.

Dans les expériences ci-dessous, la solution employée avait la concentration générale que j'ai indiquée plus haut et contenait 2gr.5 de H^2O^2 par litre. Toutes ces expériences ont été faites pendant les mois d'octobre et de novembre 1875. (Voir le tableau ci-après, p. 712.)

La seule autre altération dans chaque cas affectait la couleur de l'albumine qui tournait légèrement au brun. Mais après chaque expérience l'albumine était encore coagulable et n'était pas autrement changée.

De la matière cérébrale immergée dans la même solution resta fraîche pendant plusieurs jours, tandis que, sans ce traitement, elle puait le lendemain.

Du lait fut conservé aussi pendant une période plus longue que sans l'emploi de la solution antiseptique; mais cette période fut moins longue que durant les mois d'hiver.

De la bière aussi se conserva complétement pendant le nombre de jours que l'observation a duré ; de même aussi le sérum du sang. L'eau infecte reprit bon goût et le conserva pendant plusieurs mois.

Pour terminer, j'ajouterai seulement que je n'ai jamais examiné sérieusement l'influence de proportions inférieures à celles que j'ai indiquées, mais il n'est pas douteux que l'on ne puisse, dans nombre de cas, employer des quantités bien inférieures avec les mêmes effets que ceux qui ont été décrits. En réalité, il serait bon, pour les aliments, de tenir compte de l'odeur aromatique et du goût particulier de la solution.

J'ai conduit les expériences suivantes de manière à déterminer à quels éléments de ma solution doit être attribué le pouvoir antiseptique et désinfectant :

EXPÉRIENCES FAITES AVEC L'ACIDE CAMPHORIQUE

0gr.3 d'acide dans l'eau ont été suffisants pour préserver de l'altération 400 centimètres cubes de lait pendant sept jours. Au bout de ce temps, une écume apparut et le lait prit un goût de fromage. Mais il ne se solidifia pas et ne surit pas avant le onzième jour.

0gr.1 d'acide camphorique conserva pendant quinze jours, à l'état de fraîcheur, 50 centimètres cubes de colle de farine. Le douzième jour, la colle tourna à l'aigre.

0gr.1 d'acide camphorique empêcha 50 centimètres cubes de jus de raisins placés dans un poêle chaud de fermenter, pendant tout le temps que dura l'observation.

0gr.1 d'acide camphorique conserva, à l'état de fraîcheur, 15 centimètres cubes d'albumine d'œuf et 10 centimètres cubes d'eau fraîche pendant vingt-et-un jours. Ensuite apparurent des moisissures.

0gr.1 d'acide camphorique conserva intacts, pendant onze jours, 200 centimètres cubes de bière amère dans un récipient ouvert. La bière se couvrit ensuite de champignons.

EXPÉRIENCES FAITES AVEC LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

La concentration de la solution employée était celle de la solution de Robbin, à 10 volumes.

MATIÈRE EN EXPÉRIENCE	ANTISEPTIQUES EMPLOYÉS	RÉSULTAT	AVEC VOLUMES ÉGAUX D'EAU ET DE CORPS NON ANTISEPTIQUES
Albumine d'œufs. 50 centimètres cubes contenant 10 centimètres cubes de blanc d'œuf dans chaque cas.	5 centimètres cubes neutralisés par la soude=10 pour 100.	Au bout de vingt-quatre jours matière aussi fraîche qu'au commencement.	Le deuxième jour commencement de mauvaise odeur.
Moût de raisin muscat. 50 centimètres cubes dans chaque expérience.	10 centimètres cubes d'antiseptique neutre = 20 pour 100.	Pas de fermentation même au bout de plusieurs jours.	Fermentation déjà à 40° centigrades, alcool.
Lait. 200 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique neutre = 5 pour 100.	Le cinquième jour lait faiblement acide; matière solide le septième.	Le troisième jour matière solide et aigre.
Urine. 60 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique = 16 pour 100.	Au bout de sept jours pas de changement. L'observation n'a pas duré plus longtemps.	Le deuxième jour mauvaise odeur. Le troisième odeur infecte.
Matière cérébrale. 10 gr. dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique.	Pendant quinze jours la matière reste fraîche. L'observation ne dure pas plus longtemps.	Le troisième jour odeur infecte.
Lait. 100 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique = 10 pour 100.	Pendant neuf jours liquide et inaltéré.	Le deuxième jour substance solide et aigre.
Colle de farine. 100 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique = 10 pour 100.	Au bout de dix-neuf jours matière fraîche. Observation abandonnée.	Le troisième jour odeur infecte.
Lait. 160 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique = 6 pour 100.	Solide et aigre au bout de sept jours.	Le deuxième jour mauvais goût. Le troisième jour très-mauvais goût.
Bière amère. 160 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique = 6 pour 100.	Le septième jour encore bonne et inaltérée. N'est pas essayée plus longtemps.	Minces pellicules le deuxième jour. Champignons à la surface le troisième jour.

Les expériences que je vais rapporter maintenant ont été faites dans les mois de juin, juillet et août 1876. La solution antiseptique employée n'était pas aussi concentrée que celle dont il a été fait usage plus haut.

MATIÈRE EN EXPÉRIENCE	ANTISEPTIQUES EMPLOYÉS	RÉSULTAT
Blanc d'œuf. 35 centimètres cubes dans chaque cas.	Avec 3^{cc}.5 d'antiseptique = 10 pour 100.	Pendant trente-cinq jours s'est conservé frais. Au bout de ce laps de temps les moisissures sont apparues. Pas d'odeur infecte.
	Avec 1^{cc}.75 d'antiseptique = 5 pour 100.	Pendant vingt-et-un jours s'est conservé frais. Au bout de ce laps de temps les moisissures sont apparues. Pas d'odeur.
	Avec 4 centimètres cubes d'antiseptique neutre = 11 pour 100.	Pendant trente-cinq jours est resté frais. Au bout de ce laps de temps les moisissures se sont montrées. Pas d'odeur.

10 centimètres cubes conservèrent 400 centimètres cubes de lait pendant six jours, tandis que de l'oxygène se dégageait lentement; le onzième jour, le lait était épais et aigre.

5 centimètres cubes préservèrent de la fermentation 47 centimètres cubes de moût de raisin pendant quelques vingt-quatre heures, des bulles d'oxygène furent alors mises en liberté; finalement, le lait avait une odeur rappelant celle des pommes.

5 centimètres cubes, ajoutés à 15 centimètres cubes d'albumine (d'œuf), + 10 centimètres cubes d'eau, leur conservèrent leur fraîcheur pendant un grand nombre de jours.

5 centimètres cubes défendirent de l'altération 400 centimètres cubes de bière amère pendant vingt-six jours; après ce laps de temps, la bière devint aigre; pas de champignons.

5 centimètres cubes protégèrent 30 centimètres cubes de colle de farine pendant six jours; la colle se gâta ensuite.

EXPÉRIENCES FAITES AVEC L'ACIDE SALICYLIQUE

0gr.1 conserva 100 centimètres cubes de bière amère pendant vingt-cinq jours, mais lui donna un goût particulier, spiritueux, amèrement douceâtre. L'observation n'a pas été poussée plus loin.

0gr.1 conserva 100 centimètres cubes de lait pendant quatre jours. Le cinquième jour, le lait était aigre et caillebotté; le septième, il sentait mauvais.

0gr.1 conserva 50 centimètres cubes de colle de farine pendant plusieurs jours, mais dès le quatrième la colle avait déjà pris une odeur de rance très-prononcée.

0gr.1 conserva à l'état de fraîcheur 23 centimètres cubes d'albumine d'œuf et 10 centimètres cubes d'eau pendant quatre jours. Le cinquième, mauvaise odeur.

Ces expériences, comme celles faites avec l'acide camphorique et le peroxyde d'hydrogène, furent toutes instituées pendant les mois d'octobre, novembre, décembre 1875.

Je terminerai ces remarques en faisant observer que la solution dont les propriétés ont été décrites avait un goût quelque peu amer, mais non désagréable; elle n'est pas vénéneuse et n'attaque pas le linge ni les ustensiles. Son pouvoir antiseptique est intermédiaire entre celui du peroxyde d'hydrogène et de l'acide camphorique. Le premier est capable de dégager de grandes quantités d'oxygène qui se trouve alors à l'état naissant et possède un caractère oxydant énergique.

Pour terminer cette partie de mon Mémoire, j'adresserai mes remerciements à mon ami le docteur H.-W. Hake, qui m'a considérablement aidé pendant l'exécution des recherches dont je viens de parler.

C. — Je me propose d'aborder maintenant la partie plus strictement scientifique de mon Mémoire. On me permettra de rappeler qu'il a été établi par mes précédentes recherches que tous les membres de la famille du terpène, représentés par la formule $C^{10}H^{16}$, donnent du peroxyde d'hydrogène par oxydation atmosphérique; j'ai fait observer en outre que cette propriété tient indubitablement au cymène ($C^{10}H^{14}$), qui, obtenu n'importe comment, forme aussi du peroxyde d'hydrogène, de sorte que tout hydrocarbure contenant du cymène comme noyau immédiat donnerait, selon toute vraisemblance, du peroxyde d'hydrogène par un traitement convenable. Depuis ma dernière publication, l'obligeance du docteur Wright, qui a mis une petite quantité de menthène ($C^{10}H^{18}$) à ma disposition, m'a permis d'étudier ce corps conformément à la méthode instituée par moi. Oxydés dans un courant d'air et à une température de 60° centigrades en présence de 100 centimètres cubes d'eau, 18gr.5 de menthène, provenant de camphre solide du Japon, m'ont donné une solution dans laquelle le peroxyde d'hydrogène a été dosé, au bout de quarante-quatre heures, par la méthode de l'iodure de potassium; j'ai trouvé 0gr.09114 de H^2O^2. En continuant l'oxydation, j'ai vu se produire une nouvelle quantité de peroxyde d'hydrogène. Cependant, le liquide devenait jaune et épais; mais je n'ai pas poursuivi mon examen, vu l'insuffisance de matière. La solution aqueuse contenait aussi de l'acide acétique et de l'acide formique, qui furent reconnus par les réactions ordinaires, et en outre une substance oléagineuse qui s'est déposée par concentration. Ce dernier corps, oxydé par l'acide nitrique concentré $\left(\frac{1}{1}\right)$, a donné une solution jaune qui

a été neutralisée par la soude; cette solution a donné un sel de baryum insoluble dans l'eau; elle a aussi précipité par le nitrate d'argent. Ce sel d'argent déflagrait par la chaleur; j'ai trouvé qu'il contenait plus de 64.45 pour 100 d'argent (il s'en est peut-être perdu une légère quantité). Une faible proportion de menthène, provenant de camphre du Japon liquide et obtenu par l'action du chlorure de zinc, a produit des résultats semblables à ceux qui ont été attribués plus haut à la menthène dérivée du camphre du Japon solide.

Cette étude partielle épuisa ma provision de menthène. Néanmoins elle confirme la proposition que j'ai formulée dans la troisième partie de ces recherches (1), savoir que tous les corps contenant le cymène comme noyau immédiat donnent du peroxyde d'hydrogène quand ils sont oxydés par l'air. Le docteur C.-R.-A. Wright (2) a réussi, en faisant réagir du brome sur le menthène, à obtenir un terpène, et en continuant la bromuration, du cymène. J'ai aussi démontré que le terpène du clou de girofle, $C^{15}H^{24}$, ne renferme pas de cymène comme noyau immédiat, puisqu'il ne donne pas de peroxyde d'hydrogène par oxydation. Plus récemment, le docteur Wright a confirmé cette assertion en montrant que le terpène du clou de girofle ne donne pas de cymène sous l'action du brome. Considérant le cymène (paraméthyle-propyle-benzol $C^6H^4(CH^3)(C^3H^7)$ comme un hydrocarbure constitué de noyaux immédiats, j'ai été conduit, en étudiant le sujet, à entrevoir la possibilité d'obtenir le peroxyde d'hydrogène par l'oxydation atmosphérique de composés convenables contenant du méthyle, du propyle, etc. Les éthers pouvant, à coup sûr, être regardés comme des oxydes des radicaux hydrocarbures de la série du gaz des marais, c'est par eux que mes expériences ont débuté.

L'éther éthylique ordinaire a été longtemps considéré comme doué de la propriété de produire l'ozone; à l'époque où j'ai commencé mes recherches, cette question était enveloppée de mystère comme celle de la prétendue formation d'ozone par l'oxydation des huiles essentielles. C'est dire qu'on ne savait rien à cet égard, si ce n'est qu'on avait reconnu dans ces conditions un principe qui était confondu avec l'ozone et dont la production ne correspondait point à une théorie acceptable.

Je n'ai point le dessein de rapporter d'une manière circonstanciée mes expériences personnelles. Elles sont nécessairement incomplètes, mais elles peuvent établir, et cela seulement, que l'éther éthylique donne apparemment par l'oxydation atmosphérique de l'éther acétique et certainement du peroxyde d'hydrogène. J'ai obtenu ce dernier en quantité appréciable, mais ce sujet est hérissé de difficultés matérielles en raison de la nature volatile, principalement de l'éther et en général de la plupart des composés et de ses dérivés.

L'équation suivante peut représenter les phénomènes qui s'accomplissent quand l'éther éthylique est oxydé en présence de l'eau de la manière que j'ai décrite :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + H^2O$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + O^3 = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ \end{matrix}\right\} O^2 + 2H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O + H^2O^2$$

$$\begin{matrix} CH^3COO \\ CH^3COO \end{matrix} + \begin{matrix} HHO \\ HHO \end{matrix} = \left.\begin{matrix} CH^3COOH \\ CH^3COOH \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\}$$

Ces équations représentent :

1° L'oxydation de l'éther qui produit de l'éther acétique et de l'eau;

2° L'oxydation de l'éther acétique qui produit l'anhydride et le peroxyde;

3° La décomposition de ce dernier avec l'eau en même temps que sa formation.

---

(1) *Chemical News*, t. XXXII, p. 138; *Moniteur scientifique*, février 1876.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. XIV, p. 2.

Selon moi, il se formerait du peroxyde d'acétyle, corps qui n'a été préparé que par Brodie traitant l'anhydride acétique par le peroxyde de baryum.

Il apparaîtrait dans mes expériences que l'oxygène atmosphérique ordinaire joue le même rôle que l'oxygène du peroxyde de baryum dans la méthode Brodie.

S'il en est ainsi, la manière dont le peroxyde d'hydrogène est censé se former, confirmerait ma théorie relative à sa production par la térébenthine. Celle-ci s'échelonne de cette façon : d'abord, oxydation qui donne du camphre (correspondant à l'éther), puis, oxydation de ce corps et sa transformation en anhydride camphorique; l'anhydride, enfin, transformé en le peroxyde qui est lentement décomposé par l'eau.

J'ai observé ces propriétés et isolé les produits de la transformation du peroxyde par l'eau, mais je n'ai pas obtenu d'autres résultats.

Ma méthode d'expérimentation sera appliquée bientôt, je l'espère, à tous les éthers possibles, c'est ce que je me propose de faire. Cependant les résultats préliminaires que j'ai obtenus dans cette nouvelle direction fait déjà entrevoir un système de classification des dérivés du terpène.

Enfin, selon moi, la production du peroxyde d'hydrogène provenant du peroxyde camphorique (dans le cas de la térébenthine) et provenant du peroxyde acétique (dans le cas de l'éther), établirait l'existence du radical hydroxyle dans les composés, et peut, dans un certain cas, être considérée comme la mise en liberté de l'hydroxyle lui-même.

SUR LES DÉSINFECTANTS ANTISEPTIQUES

Sur des procédés sanitaires employés par la nature, conduisant à des perfectionnements dans la production des désinfectants antiseptiques et dans la préparation de l'albumine du commerce.

Par Charles-Thomas Kingzett,
Membre de la Société des arts de Londres, etc.

Je me propose de vous présenter quelques observations relativement à un sujet qui a toujours inspiré le plus vif intérêt à la Société des arts, — celui de la santé publique. Il ne se recommande pas seulement à l'attention des sociétés savantes, il fait aussi partie des affaires des gouvernements. Lord Beaconsfield (alors M. Disraéli) le comprenait ainsi lorsqu'il prononçait dans le Congrès tenu à Glascow, en 1874, ces paroles que je me plais à rappeler : *Sanitas sanitatis, omnia sanitas.* Je vous ferai remarquer tout d'abord que les recherches qui ont conduit aux progrès que je vais vous décrire ont été faites dans le domaine de la science pure, et n'étaient pas destinées à des applications ultérieures. Celles-ci sont venues en leur temps et ont justifié, au moins dans une certaine mesure, les travaux qui les avaient précédées. J'entre immédiatement en matière, et vous recommande de prêter la plus sérieuse attention à la partie scientifique du sujet, car il me serait autrement impossible de bien vous faire apprécier toute l'importance des résultats pratiques qui suivront.

Ce fut bientôt après la découverte de l'oxygène, en 1771, que Van Marum, de Hollande, observa que ce gaz, lorsqu'il avait été traversé par une étincelle électrique, acquérait une odeur particulière, et que Cavallo découvrit, en outre, que le produit jouissait aussi de grands pouvoirs désinfectants.

En 1826, le docteur John Davy reconnut dans l'atmosphère la présence d'un principe qu'il considéra identique avec le précédent; mais nos connaissances sur toutes ces matières restèrent assez obscures jusqu'au jour où M. Schönbein, de Basle, établit l'existence de l'ozone, et examina ses propriétés avec plus de précision. Depuis cette époque, un grand nombre de chimistes, parmi lesquels Andrews et Brodie, ont travaillé sur ce sujet; et, bien que certaines

erreurs se soient glissées inaperçues dans ces diverses recherches, on peut dire qu'elles ont servi à établir la vraie nature de l'ozone. Sans entrer dans de minutieuses considérations chimiques, il suffira de vous rappeler que l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène dont le volume moléculaire est O^3, comparé à l'oxygène représenté par O^2.

Dans l'année 1818, Thénard avait découvert le peroxyde d'hydrogène H^2O^2, substance qui, si l'on ne considère que ses propriétés, ne saurait être facilement distinguée de l'ozone.

Tandis qu'on répétait de toutes parts les observations de Davy concernant la présence du soi-disant ozone dans l'air, naquit simultanément dans le public et se fortifia la croyance que l'ozone, tel qu'il existe dans l'air, constitue le grand agent purificateur de la nature. Il n'est donc pas surprenant que divers investigateurs aient, non-seulement estimé ou cherché à estimer la quantité normale ou anormale de ce corps dans l'atmosphère, mais qu'ils aient encore subordonné sa présence à l'intensité et à la direction du vent, etc.... Bien plus, on a construit tableaux sur tableaux dans le but d'établir une relation entre certaines maladies et l'absence de l'ozone dans l'air. Dans le fait, on a considéré que le privilége dont certains lieux jouissent, à certaines époques, d'être indemnes de diverses maladies zymotiques tient à la quantité d'ozone qui se trouve dans l'atmosphère.

Cependant la présence de l'ozone dans l'air n'a jamais été établie d'une manière incontestable, quoiqu'elle soit très-probablement réelle ; et il est certain qu'on n'a jamais déterminé exactement la quantité de cette substance, car toutes les méthodes préconisées jusqu'à ce jour sont impuissantes, ainsi que je l'ai déjà dit, à distinguer l'ozone du peroxyde d'hydrogène dans l'état où ces deux corps se trouvent dans l'atmosphère.

Mais le public a foi dans cette vieille théorie qui attribue la conservation de la santé à l'ozone, et d'autant que les médecins consultants lui enseignent que l'air de la mer contient une quantité extraordinaire de cette substance, il obéit annuellement à la même routine et se rend méthodiquement aux plages en renom qui l'attirent, il faut bien le dire, par une association d'agréments et de plaisirs autrement puissants que l'air vital de la mer.

On en vint communément à croire, avec le temps, que la formation de l'ozone accompagnait toutes les oxydations lentes, entr'autres celles de la térébenthine et des huiles essentielles en général. Kossmann et Daubeny trouvèrent que les parties vertes des plantes donnaient naissance à la production de l'ozone, mais qu'il n'en était pas de même pour les fleurs. Il faut ajouter que la preuve réelle de la nature de ce principe actif ne faisait pas de progrès, car les méthodes d'identification employées ne pouvaient établir de différence entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Personnellement, j'ai tout lieu de croire que les plantes ne produisent pas d'ozone, mais qu'elles donnent naissance à du peroxyde d'hydrogène. M'étant mis au courant de toute l'histoire des matières dont je viens de vous donner une courte esquisse, et de bien d'autres, j'ai entrepris, depuis quelques années, des recherches dans le but immédiat d'élucider la nature du principe actif qui est formé lorsque la térébenthine et les autres huiles et substances subissent l'oxydation atmosphérique (1).

Je commençai par soumettre à l'action de l'air et de l'oxygène les huiles et les corps suivants : térébenthine, cumin, bergamote, eucalyptus, genièvre, cubèbe, citron, camomille, naphte et éther. Je reconnus que l'oxygène provenant de toutes ces sources était pareillement absorbé par ces substances, et qu'il s'élevait, dans le cas de la térébenthine, à une quantité énorme, car il lui fallait, pour en absorber une quantité donnée, soixante fois autant de temps qu'il lui en avait fallu pour la produire, en été, tant à l'ombre qu'au soleil. Vint alors le moment de prouver comment cet oxygène était absorbé, et de rechercher la nature des corps ainsi produits, car il faut bien savoir que ces huiles n'absorbent pas l'oxygène de même que l'eau dissout le gaz ammoniaque ou le sucre, mais que cet oxygène entre en combinaison avec les huiles essentielles et forme de nouvelles substances. En même temps, mes recherches prouvèrent, à n'en pas douter, que ces huiles ainsi traitées, que l'on croyait depuis longtemps produire de l'ozone, ne produisaient jamais cette substance. J'épargnerai à votre

---

(1) *Journal chemical Society*, juin 1874, mars 1875 ; *Chemical News*, vol. XXXII, p. 138, et vol. XXXIV, p. 127 et 135 ; *Moniteur scientifique*, novembre 1875, février 1876, p. 197, et juin 1877, p. 709.

attention les détails techniques de mes constatations ; les chimistes peuvent étudier mes communications à la Société chimique, et se convaincre de la vérité de ce que j'avance. Je crois même que, d'une manière générale, ils ne contestent plus mes propositions. Toutefois, je mentionnerai un fait : Soret a trouvé que la térébenthine était capable d'absorber la molécule entière d'ozone, et même ce fait a servi à Brodie et à d'autres dans la détermination du volume moléculaire de ce gaz. Cela seul suffit pour prouver que la térébenthine ne peut pas donner naissance à la formation de l'ozone, car il n'existe pas de cas, dans la science chimique, où un seul et même corps puisse accomplir deux fonctions sous l'influence des mêmes conditions principales, dont l'une est le contraire de l'autre ; une telle propriété serait la négation de toutes les doctrines acceptées sur la nature des éléments chimiques. Mais, non content de cet argument, je m'appliquai, dans la seconde partie de mes recherches, à déterminer le rôle que jouent l'oxygène et l'ozone, ainsi absorbés, et je vous fais encore grâce, à ce sujet, des détails minutieux qui se rattachent à de profondes questions de chimie et de technologie. Qu'il vous suffise de savoir que j'ai établi, par des procédés chimiques et logiques, le fait qu'il se forme un peroxyde organique, peroxyde que sir B.-C. Brodie a essayé de préparer d'une autre manière, et qu'on a déterminé la nature de ce peroxyde en isolant et analysant les corps qu'il produit par l'action de l'eau à laquelle on le soumet. Ces substances sont l'acide camphorique et le peroxyde d'hydrogène, et leur production du peroxyde supposé, ainsi que celle du peroxyde camphorique de la térébenthine et de l'air, peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$(1) \qquad \underbrace{C^{10}H^{16}}_{\text{Térébenthine.}} + \underbrace{O^{5}}_{\text{Air.}} = \underbrace{C^{10}H^{14}O^{4} + H^{2}O}_{\text{Peroxyde camphorique et eau.}}$$

lorsqu'on emploie l'air ou l'oxygène, et

$$(2) \qquad \underbrace{3\,C^{10}H^{16}}_{\text{Téréthentine.}} + \underbrace{5O^{3}}_{\text{Air.}} = \underbrace{3\,C^{10}H^{14}O^{4} + 3\,H^{2}O^{2}}_{\text{Peroxyde camphorique et eau.}}$$

lorsqu'on emploie l'ozone.

$$(3) \qquad \underbrace{C^{15}H^{14}O^{4}}_{\text{Peroxyde camphorique.}} + \underbrace{2\,H^{2}O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{10}H^{16}O^{4} + H^{2}O^{2}}_{\text{Acide camphorique et peroxyde d'hydrogène.}}$$

Voici devant vous des échantillons d'acide camphorique et de peroxyde d'hydrogène provenant d'autres sources, et je me propose actuellement de démontrer l'identité de ces substances avec celles qui sont produites par l'oxydation de la térébenthine.

Après avoir achevé mes études sur la nature de ces changements et autres, je voulus river le clou par des recherches plus avancées, et, dans ce but, j'opérai comme il suit : — Pendant plusieurs années, on a regardé les diverses huiles essentielles comme des formes isomériques du même principe, ou plutôt comme des corps contenant cette forme de principe. S'il en est ainsi, me dis-je, on peut supposer qu'elles donneront des résultats semblables à ceux que l'on obtient en opérant sur la térébenthine, et cette idée servit de base à la troisième partie de mon investigation. Dans ce but, je m'abstins d'employer les huiles mêmes, parce qu'elles ne sont que trop souvent sophistiquées avec la térébenthine dont la présence eût fait tort à mes déductions, et j'obtins ou isolai des huiles leurs *terpenes* pures, c'est le nom que l'on donne à ces essences, dont je fis emploi. De cette façon j'opérai sur les

Hespéridine,	terpène	de l'huile	d'orange.
Myristicène,	—	—	de muscade.
Absinthe,	—	—	d'absinthe.

et il fut établi que ces substances, soumises à l'action de l'oxygène ou de l'air, fournissent un produit qui, lorsqu'il est traité par l'eau ou oxydé au contact de l'eau (ce qui revient au même) donne invariablement du peroxyde d'hydrogène.

Or, le docteur C.-R.-A. Wright terminait en même temps ses recherches, faites dans d'autres directions, sur les diverses huiles essentielles, et trouvait que toutes ces formes de ter-

pènes donnent, par l'application de certains procédés, un corps appelé cymène ($C^{10}H^{14}$), et que le cymène est toujours le même de quelque source qu'il provienne, d'autant qu'il fournit, par oxydation avec l'acide nitrique, ou le bichromate potassique et l'acide sulfurique, des produits identiques.

C'était donc une occasion de contrôler la vérité de mes conclusions, et je reconnus que le cymène de n'importe quelle origine donnait, par le procédé atmosphérique d'oxydation en présence de l'eau, du peroxyde d'hydrogène. De cette façon se trouvaient confirmées les recherches de Wright et encore les miennes, car il était ainsi établi que toutes les huiles essentielles fournissent ce peroxyde d'hydrogène par la vertu de ce nucleus que contiennent toutes les huiles ayant la formule $C^{10}H^{16}$. En outre, je corroborai cette vérité en montrant que d'autres modifications ayant cette formule. $\times$ par 1,5 ou $C^{15}H^{24}$, ne donneraient pas à l'oxydation le peroxyde d'hydrogène, ce qui me servait aussi à démontrer qu'elles ne contiennent pas un nucleus de cymène $C^{10}H^{14}$, — résultat confirmé depuis par Wright, qui ne réussit pas à obtenir le cymène d'un corps de cette formule, tiré de l'huile de giroflée par Church.

Dans la quatrième partie de mes recherches qui furent communiquées à la *British Association* et aux *Pharmatical conferences* à Glascow (1876), je me remis à étudier les conditions exactes qui se rattachent à l'oxydation de la térébenthine par les moyens de l'air, et j'opérai, dans ce cas, avec mon ami M. Maximilien Zingler. Nos expériences portèrent sur non moins que cinquantes gallons (227 litres) de térébenthine, et confirmèrent toutes les conclusions que j'avais déduites de mes précédentes recherches ; mais, avant que de vous indiquer quelques autres résultats qui découlent de ces expériences, laissez-moi vous dire que lorsque la térébenthine est oxydée par l'air, il se forme aussi d'autres substances outre celles que nous avons déjà énumérées, car les hydrocarbures présentent plusieurs points d'où peut partir l'oxydation. Dans cette manière d'opérer, se produit du camphre, une petite quantité d'acide acétique et une forte proportion de matière résineuse. Je dois maintenant diriger votre esprit sur quelques procédés naturels que l'on rencontre dans le pin, l'eucalyptus et autres essences forestières, et abandonner un instant les matières qui ont occupé jusqu'à présent votre attention. (Voir ces recherches dans la quatrième partie, p. 709.)

Pendant des années, on a attribué une influence hygiénique, dans diverses régions, à la présence des forêts de pin, et, plus spécialement, dans ces derniers temps, on a gratifié d'une semblable réputation l'eucalyptus, arbre à gomme d'Australie. Il est bien entendu qu'il existe plusieurs variétés d'eucalyptus ; mais pour le but que je me propose, je puis les considérer toutes comme ne faisant qu'une seule essence.

M. R.-D. Glover rapporte qu'en plantant l'eucalyptus dans les cloîtres qui tiennent à un vieil établissement monastique, dans la Campanie, on débarrassa de la malaria pestilentielle l'endroit qui avait été jusqu'alors mortel et inhabitable. M. Glover reçut aussi des moines de ce couvent des échantillons de l'huile sécrétée par ces eucalyptus, ainsi qu'une teinture alcoolique de leur bois qui est employée comme médicament dans les fièvres, etc. Ces échantillons furent envoyés au docteur Paul, qui les mit à ma disposition. La nouvelle de semblables résultats nous est parvenue de localités situées dans le voisinage du Douro, en Espagne.

Le 30 avril dernier (1876), le docteur Fedeli a présenté un Mémoire sur les propriétés de l'*eucalyptus globulus*, à l'Académie romaine de médecine, et a poussé beaucoup plus loin l'éloge de cette plante en montrant qu'elle est douée d'une grande énergie comme fébrifuge. Partout où cette essence a été cultivée, partout la malaria endémique a disparu. Le docteur Fedeli a décrit également les vertus curatives des diverses préparations faites avec l'eucalyptus, et notamment celles de la teinture alcoolique.

Depuis la publication du Mémoire du docteur Fedeli, le gouvernement italien a distribué aux propriétaires ruraux une grande quantité de boutures de cet arbre pour établir des plantations dans tous les districts infectés par la malaria. Il a été fort difficile de comprendre d'abord ces vertus de l'eucalyptus, mais mes recherches récentes sur l'oxydation des huiles essentielles ont conduit à une explication aussi intéressante que simple.

Les diverses espèces de pin ou de sapin ont une distribution géographique étendue, et la raison de ce fait dans la nature se comprend immédiatement. Tous ces arbres sécrètent des

huiles qui consistent originellement en hydrocarbures, connues dans la science sous le nom de *terpènes*, mais que, pour le besoin de notre sujet, nous considérerons collectivement et individuellement comme de la térébenthine. En effet, on distille cette térébenthine en quantité considérable des huiles et des matières résineuses formées dans ces arbres, et A. Faust et J. Homeyer (1) ont démontré que l'huile de l'eucalyptus consistait en terpène et cymène ($C^{10}H^{16}$ et $C^{10}H^{14}$).

Or, si ces huiles sécrétées naturellement sont laissées dans l'arbre, elles se volatilisent en grande partie et subissent l'oxydation dans l'atmosphère. Une part cependant est polymérisée et oxydée par l'air pendant qu'elle est encore dans l'arbre, et c'est par cette circonstance que sont produits ces camphres et ces substances résineuses qui accompagnent généralement les huiles naturelles.

Revenant pour un instant à mes recherches, j'ai trouvé que lorsque la térébenthine est exposée à un courant d'air en présence de l'eau, et spécialement à des températures d'été, l'oxygène étant absorbé, une partie de l'huile se résinifiant, et le reste s'oxydant en un composé instable en présence de l'eau, elle se dédoublait ainsi en peroxyde d'hydrogène et en acide camphorique.

Je me propose maintenant de vous prouver, par voie expérimentale, que le peroxyde d'hydrogène et l'acide camphorique sont produits de cette manière, en vous montrant que la solution que voici donne les réactions caractéristiques de ces substances. C'est un mélange d'iodure potassique et d'amidon; en y ajoutant du peroxyde d'hydrogène, l'iode est dégagé et se combine avec l'amidon en formant ce composé bleu. Ce second vase contient une solution de chlorure ferrique, et vous remarquerez qu'en y ajoutant de l'acide camphorique, il se produit un précipité de camphorate de fer. Je répète maintenant ces expériences en oxydant de la térébenthine sur l'eau, et vous observez que j'obtiens des résultats semblables aux précédents.

Le peroxyde d'hydrogène est connu depuis longtemps des chimistes comme l'un des plus puissants désinfectants qui existent, mais son mode de préparation a été jusqu'à ce jour si coûteux qu'on ne pouvait se servir de cette substance pour les besoins sanitaires. Mais quant à son efficacité, les ouvrages de chimie et de médecine abondent de preuves, et, à ce sujet, le nom du docteur Day de Geelong mérite une mention spéciale.

Dans ces derniers temps, l'acide salicylique a été reconnu comme étant un antiseptique puissant (non un désinfectant); mais sa faible solubilité dans l'eau et certains autres inconvénients, surtout son prix élevé, ont empêché l'extension de son emploi. Il est curieux de voir que l'acide camphorique, qui est, sous certains rapports, allié à l'acide salicylique, possède comme cet acide des propriétés semblables et égales de préservation, tout en étant plus soluble dans l'eau; il est aussi coûteux lorsqu'on le fabrique de la manière ordinaire, mais, par le procédé que j'ai indiqué, on l'obtient côte à côte avec le peroxyde d'hydrogène à l'état d'une solution qui jouit d'une agréable odeur aromatique, et qui est, ne l'oublions pas, à la fois antiseptique et désinfectante.

La vérité de ce que j'avance est prouvée par la série d'expériences que j'ai communiquées à la *British Association*, à Glascow, et qui ont été publiées dans la quatrième partie de mes recherches.

Ces expériences que je reproduis ici ont été faites sur une solution préparée par M. Zingler et par moi, de la façon que je vais décrire. Pour le moment il suffit de se rappeler que c'est la solution aqueuse qui résulte de la térébenthine soumise à l'oxydation atmosphérique en présence de l'eau. (Le professeur fait exécuter simultanément des expériences avec l'acide camphorique et le peroxyde d'hydrogène tirés de sources normales, et les compare dans leur ensemble avec quelques autres faites avec l'acide salicylique pris comme type. Les expériences sur l'acide camphorique et sur le peroxyde d'hydrogène ont pour but de prouver que c'est à ces substances, contenues dans sa nouvelle solution produite avec la térébenthine, que cette solution doit d'être antiseptique et désinfectante.)

(1) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1874, p. 1429-1430.

Expériences faites avec cette nouvelle solution.

MATIÈRES SOUMISES A L'EXPÉRIENCE	ANTISEPTIQUE EMPLOYÉ	RÉSULTAT	AVEC VOLUMES ÉGAUX D'EAU ET *pas* D'ANTISEPTIQUE
Albumine d'œuf. 50 centimètres cubes contenant 10 centimètres cubes de blanc d'œuf dans chaque cas.	5 centimètres cubes. Neutralisé par la soude = 10 pour 100.	Observé vingt-quatre jours. Encore frais comme au premier jour.	Commence à poisser après le deuxième jour.
Moût de raisins muscats. 50 centimètres cubes pris dans chaque expérience.	10 centimètres cubes. Antiseptique neutre = 20 pour 100.	Pas de fermentation même après sept jours.	Bientôt en fermentation à 40° centigrades, donnant de l'alcool.
Lait. 200 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes. Antiseptique neutre = 5 pour 100.	Faiblement acide après le cinquième jour. Solide le septième jour.	Solide et sur après le troisième jour.
Urine. 60 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes. Antiseptique = 16 pour 100.	Sans altération après sept jours. Observation discontinuée.	Mauvaise odeur le deuxième jour. Infecte le troisième jour.
Matière cérébrale. 10 gr. dans chaque cas.	10 centimètres cubes d'antiseptique.	Restée fraîche quinze jours. Observation cessée.	Infecte après le troisième jour.
Lait. 100 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes. Antiseptique = 10 pour 100.	Liquide et doux pendant neuf jours.	Sûr et solide après le deuxième jour.
Pâte de farine de blé. 100 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes. Antiseptique = 10 pour 100.	Fraîche après dix-neuf jours. Observation cessée.	Infecte le troisième jour.
Lait. 100 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes. Antiseptique = 6 pour 100.	Solide et sur après sept jours.	Mauvais le deuxième jour. Très-mauvais le troisième jour.
Bière amère. 100 centimètres cubes dans chaque cas.	10 centimètres cubes. Antiseptique = 6 pour 100.	Encore bonne et inaltérée le septième jour. Observation cessée.	Filaments minces le deuxième jour. Fungus à la surface le troisième jour.

Toutes les expériences ont été faites pendant les mois d'octobre et novembre 1875.

Celles que nous allons donner ont été faites en juin, juillet et août 1876. La solution antiseptique employée n'était pas aussi forte que celle dont on s'est servi d'abord.

ARTICLES SOUMIS A L'EXPÉRIENCE	ANTISEPTIQUE EMPLOYÉ	RÉSULTAT
Blanc d'œuf. 35 centimètres cubes dans chaque cas.	Avec 3cc.5. Antiseptique = 10 pour 100.	Resté frais trente-cinq jours. Puis apparition de moisissure. Pas d'odeur.
	Avec 1cc.75. Antiseptique = 5 pour 100.	Frais vingt-et-un jours. Puis moisissure. Pas d'odeur.
	Avec 4 centimètres cubes. Antiseptique neutre = 15 pour 100.	Frais trente-cinq jours. Puis moisissure. Pas d'odeur.

La seule altération qu'on ait observée dans tous les cas consiste en un léger rembrunissement dans la couleur de l'albumine ; mais, après chaque expérience, l'albumine conservait encore son caractère coagulable et n'était pas autrement changée.

La matière cérébrale, après avoir été immergée dans la même solution, s'est aussi maintenue fraîche, tandis que, sans ce traitement, elle pourrissait le jour suivant.

Le lait a été également conservé pendant un temps beaucoup plus long que sans le secours de la solution, mais pas aussi longtemps que dans les mois d'hiver.

La bière est restée complétement inaltérée pendant un certain nombre de jours, le temps qu'on l'a observée. Il en a été de même du sérum du sang durant plus d'une année. De l'eau corrompue est redevenue potable avec la solution, et s'est conservée telle pendant des mois.

Pour conclure, je dois ajouter que je n'ai jamais examiné sérieusement l'influence de quantités moindres pour cent de la solution que celles que j'ai énumérées, mais qu'on pourrait incontestablement employer des proportions beaucoup plus faibles qui donneraient des résultats analogues. Cela serait même nécessaire pour la conservation des substances alimentaires en raison de l'odeur aromatique et du goût particulier de la solution.

Les expériences qui vont suivre ont été faites dans le but de déterminer à quels constituants de ma solution il faut attribuer le caractère antiseptique et le caractère désinfectant. Voici ces expériences :

EXPÉRIENCES AVEC L'ACIDE CAMPHORIQUE.

0gr.3 de l'acide dans l'eau ont suffi à conserver 400 centimètres cubes de lait pendant sept jours. Après ce temps une peau se forma et survint un goût de fromage ; mais le lait ne devint solide et aigre que le onzième jour.

0gr.1 d'acide camphorique a maintenu fraîche 50 centimètres cubes de pâte de froment pendant onze jours ; le douzième, elle devint aigre.

0gr.1 d'acide camphorique a préservé de toute fermentation 50 centimètres cubes de jus de raisin dans un four chaud aussi longtemps qu'on a voulu l'observer.

0gr.1 d'acide camphorique a conservé 15 centimètres cubes de blanc d'œuf, et 10 centimètres cubes d'eau fraîche pendant vingt-un jours. La moisissure vint ensuite.

0gr.1 d'acide camphorique a maintenu inaltérés 200 centimètres cubes de bière amère pendant onze jours dans un vase ouvert. Après ce temps le liquide se couvrit de champignons.

EXPÉRIENCES AVEC LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE.

La force de la solution était égale à la solution 10 volumes de Robin.

10 centimètres cubes ont conservé 400 centimètres cubes de lait pendant six jours, temps pendant lequel l'oxygène se dégageait lentement ; il devint épais le onzième jour.

5 centimètres cubes ont préservé 47 centimètres cubes de moût de raisin de toute fermentation pendant vingt-quatre heures, après quoi se dégagèrent des bulles d'oxygène ; finalement le moût avait un goût de pomme.

5 centimètres cubes ont conservé 15 centimètres cubes d'albumine (œuf) + 10 centimètres cubes d'eau fraîche pendant plusieurs jours.

5 centimètres cubes ont maintenu sans altération 400 centimètres cubes de bière amère pendant vingt-six jours ; puis le liquide devint aigre, mais les champignons ne parurent pas.

5 centimètres cubes ont conservé 30 centimètres cubes de pâte de froment pendant trois ours ; elle devint ensuite mauvaise.

EXPÉRIENCES AVEC L'ACIDE SALICYLIQUE.

0gr.1 conserva 100 centimètres cubes de bière amère pendant vingt-cinq jours, mais en lui donnant un goût tout à fait particulier : alcoolique, amer, doux. L'observation ne fut pas poussée plus loin.

0gr.1 conserva 50 centimètres cubes de lait pendant pendant quatre jours ; le cinquième, ce lait était aigre et caséeux, il était corrompu le septième jour.

0gr.1 conserva 50 centimètres cubes de pâte de froment pendant un certain nombre de jours, mais elle acquit le quatrième jour une odeur de rance.

0gr.1 conserva 24 centimètres cubes d'albumine d'œuf et 12 centimètres cubes d'eau pendant quatre jours; le cinquième tout se corrompait.

Ces expériences, ainsi que celles avec l'acide camphorique et le peroxyde d'hydrogène, furent toutes faites en octobre, novembre et décembre 1875.

Si l'on étudie attentivement ces tableaux, on remarque que notre solution, à laquelle nous avons donné le nom de *sanitas*, possède un pouvoir de conservation et de désinfection supérieur à celui de ses propres éléments, pris séparément, et à celui de tout autre antiseptique ou désinfectant connu. La présence du camphre et d'autres corps dans la solution en question conduit naturellement à assurer les résultats qu'on veut en obtenir.

Ces considérations m'ont conduit à conclure que la salubrité des localités où abondent le pin ou l'eucalyptus provient des influences provoquées par l'acide camphorique et par le peroxyde d'hydrogène que ces arbres produisent naturellement, et qu'en résumé le procédé que j'ai indiqué n'est que la répétition dans le laboratoire de ce qui doit se passer dans chacun de ces arbres.

Ceci me suggère une autre considération. On a observé que les hôpitaux en bois sont particulièrement efficaces pour amener une convalescence rapide, et dans ce cas encore, le fait ne peut s'expliquer que par la connaissance de mes recherches. Les corps résineux et térébenthiniformes qui existent dans le bois donnent naissance, dans les conditions ordinaires de l'atmosphère, au peroxyde d'hydrogène et à l'acide camphorique, — deux substances dont l'une, je l'ai prouvé, est un désinfectant très-puissant, et l'autre un antiseptique également énergique.

Autour des recherches que je vous ai décrites, il s'est présenté plusieurs sujets d'une valeur scientifique plus immédiate, et, par exemple, le suivant. Les éthers donnent naissance, par oxydation atmosphérique, à la production du peroxyde d'hydrogène, et je les ai soumis à cette influence pour prouver l'existence de l'hydroxyle dans les composés, et le résultat produit qui n'est autre que l'isolation effective de ce radical. Je ne me propose pas de traiter ici de ces matières, et je passerai immédiatement à la description des moyens que M. Zingler et moi avons employés pour produire sur une grande échelle l'oxydation de la térébenthine, dans le but d'obtenir un produit qui aura une valeur commerciale dans la science hygiénique. Dans ces opérations, nous imitons exactement la nature; et, en l'imitant, nous sommes aidés par elle, car le pin nous fournit la substance qui nous sert de point de départ, — la térébenthine.

Trois cylindres en poterie, capables de contenir plusieurs gallons, dont chacun est muni de deux cols, d'une ouverture pour charger et de cannelles pour décharger, sont mis en communication au moyen de tuyaux en fer. On remplit les deux premiers de mélanges mécaniques de térébenthine et d'eau, et le troisième seulement d'un petit volume d'eau. Les deux premiers de ces vases sont ensuite placés dans des cuviers faits avec des barriques en bois sciées par le milieu, de façon qu'en remplissant ceux-ci d'eau, facilement maintenue à une température au-dessous de 100° centigrades au moyen de la vapeur, on puisse chauffer le mélange de térébenthine et d'eau. La température qui nous a paru être la plus convenable est celle de 50 à 60° centigrades. Ces dispositions prises, on injecte un courant d'air au moyen d'une petite machine à air, à travers la série des récipients, et, avant que cet air soit introduit dans le mélange contenu dans le vase que nous avons décrit, on le fait passer dans une boîte en fer tenue chaude par immersion dans un baquet d'eau bouillante, de sorte que l'air entre chaud dans les autres cylindres. De cette manière la térebenthine absorbe l'oxygène de l'air et donne naissance à la production du camphre, de l'acide camphorique et du peroxyde d'hydrogène, substances qui se dissolvent toutes dans l'eau au-dessous, tandis qu'une autre partie de la térébenthine se convertit en masse résiniforme qui finit par se précipiter au fond de l'eau si l'opération est poussée assez loin. Toute la térébenthine qui est entraînée par l'air chaud du premier et du second *oxydiseur*, est condensée par l'eau froide dans le troisième vase ou condenseur, et peut être restituée de temps en temps aux *oxydiseurs*.

Nous avons reconnu qu'il fallait observer diverses conditions pour assurer le succès maxi-

mum, et maintenant que nous les connaissons parfaitement, l'ensemble du procédé est aussi simple et peut-être aussi remarquable que possible. Nous continuons généralement l'injection d'air dans le bain pendant quarante heures, et préférons arrêter l'opération quand le résidu de la térébenthine a acquis une densité d'environ 0.950. On peut reconnaître facilement le progrès de l'oxydation en retirant de temps en temps des échantillons et en déterminant la quantité qu'ils contiennent de peroxyde d'hydrogène, qui sert aussi de *criterium* pour fixer les proportions des autres produits formés.

La teneur pour cent de chaque constituant et la concentration du mélange total sont complétement variables suivant la volonté du producteur, mais nous avons reconnu qu'une solution renfermant 367 grains (23gr.770) d'acide camphorique et acétique, et 323 grains (28gr.920) de peroxyde d'hydrogène par gallon (4lit.54), est bien assez forte pour toutes les applications qu'on en peut faire.

Une pareille solution peut dégager une fois et demie ou trois fois son volume d'oxygène naissant, suivant qu'un ou deux atomes d'oxygène sont affectés dans le peroxyde d'hydrogène.

Je pense vous prouver expérimentalement le pouvoir qu'a cette solution de dégager de l'oxygène. Voici deux solutions de *sanitas* et une solution de peroxyde d'hydrogène, et vous observerez qu'en leur ajoutant du charbon animal, elles laissent toutes échapper du gaz ; — ce gaz est de l'oxygène à l'état naissant.

On peut indiquer en peu de mots les autres caractères de notre produit ; c'est une solution aqueuse, dépourvue d'huile de térébenthine, mais contenant de petites quantités de peroxyde camphorique qui se résout lentement en acide camphorique et en peroxyde d'hydrogène, augmentant ainsi la proportion de ces substances qui s'y trouvent en cet état. Il renferme aussi beaucoup de camphre et quelques autres corps moins bien définis. Il paraît ne pas être vénéneux et n'a aucune action nuisible sur les textiles, sur les tissus de lin et autres. Son emploi ne cause aucun dommage aux tapis ou aux objets d'ameublement, et il se volatilise lentement, mais d'une manière complète. Il est presque superflu de dire que M. Zingler et moi avons fait breveter la production, ainsi que son imitation provenant d'autres sources, en Angleterre et à l'étranger, et que nous nous réservons, en un mot, son application dans tous les cas où les antiseptiques et désinfectants sont employés : — dans les maisons particulières, les établissements publics, les hôpitaux, les urinoirs et pour l'arrosage des routes et des rues.

Nous avons la preuve de ce que vaut notre solution dans les mains du médecin comme remède pour la fièvre (en lotions froides sur la peau) et dans les cas de scarlatine, de petite vérole, de rhumatisme, etc. ; mais nous aurions beaucoup de reconnaissance au corps médical s'il voulait soumettre notre produit à de sérieux essais. Je crois qu'il donnerait des résultats qui confirmeraient toutes nos espérances. Certainement nous avons à notre disposition l'acide phénique, mais ce corps est un poison et un agent caustique ; de plus, il n'est qu'un antiseptique. Le permanganate de potasse, en raison de ses propriétés oxydantes, a aussi son utilité, mais il est destructif de sa nature et n'est pas antiseptique.

L'acide salicylique n'est que faiblement soluble dans l'eau, et, outre sa cherté, il n'est qu'antiseptique. Notre solution — *sanitas* — possède toutes ces vertus combinées ; elle est d'une fabrication facile et d'une production peu chère, elle constitue, en outre, un liquide agréablement aromatique.

Il est parfaitement établi que, quelle que soit la nature de la maladie, il existe des substances, variant naturellement suivant le genre de la maladie, qui ont souvent assez de puissance pour l'enrayer ou la guérir. C'est dans cette liste de produits que j'ai la hardiesse de placer la solution dont j'ai l'honneur de vous entretenir.

Avec votre permission, je passerai maintenant à un autre sujet, qui est une conséquence naturelle de ce que je viens de vous communiquer.

Tout le monde sait que l'albumine est largement employée pour l'impression des tissus et autres usages, et que l'albumine d'œuf, en raison de sa nature supérieure, est préférée à l'albumine du sang commerciale. Sans entrer dans d'autres considérations, je constaterai que de ce fait l'industrie enlève beaucoup de ressources à l'alimentation publique, et que l'on

cherche depuis des années à produire de l'albumine du sang d'une blancheur et d'une qualité comparables à celles de l'albumine d'œuf.

Des tentatives nombreuses ont été faites dans cette direction. Ainsi, on a essayé d'y arriver en faisant passer un courant d'air ozonisé à travers du sang défibriné, avant d'en extraire, par une évaporation prolongée, la seralbumine. D'autres ont recommandé, dans le même but, l'emploi du peroxyde d'hydrogène, qui est, soit dit en passant, un réactif d'un prix de revient trop élevé; d'autres, enfin, ont mélangé de la térébenthine avec la solution brute, et ont laissé l'albumine se coaguler après un peu d'agitation. Mais aucun de ces moyens n'a réussi, et cependant combien près on a été du succès, comme on le voit aujourd'hui. Il restait donc à M. Zingler et à moi d'obtenir ce *desideratum* demandé, et nous y avons réussi de la manière suivante :

Le procédé peut être appliqué, non-seulement à du sang défibriné, mais encore à toute solution d'albumine ou toute autre matière qui demande à être blanchie. Dans le cas de l'albumine du sang, on mélange le sang défibriné avec une certaine proportion de térébenthine, en injectant de l'air à travers le mélange à une température au-dessous de 40° centigrades.

En un mot, le procédé est identique avec celui que nous avons décrit plus haut pour fabriquer le produit *sanitas*, et même on peut employer dans ce même but cette dernière solution en l'ajoutant à l'albumine dissoute. Cependant nous préférons mélanger la térébenthine ou tout autre hydrocarbure avec le sang, et faire passer un courant d'air à travers le mélange; par ce moyen la térébenthine donne par oxydation les mêmes produits que lorsqu'elle est en présence de l'eau, et le peroxyde d'hydrogène ainsi formé *in situ* décolore la solution du sang. Il ne reste, après cette opération qui ne demande que quelques heures et seulement 10 pour 100 environ de térébenthine, que de tirer au clair la solution d'albumine qui se trouve prête pour l'impression et autres usages. Dans ce traitement, toutefois, l'albumine subit quelque changement, pas très-profond, mais cependant notable, car l'albumine qui séchait auparavant et conservait sa solubilité dans l'eau, ne possède plus ensuite ces propriétés. Or, ce n'est pas là un désavantage, c'est bien plutôt une amélioration. La seule raison pour laquelle on a jusqu'à ce jour livré l'albumine dans le commerce à l'état sec, tient à ce qu'elle se putréfiait rapidement à l'état de solution; en la faisant évaporer jusqu'à siccité, on faisait une dépense assez coûteuse qui n'était compensée que par de faibles avantages. Il n'en est pas ainsi de notre produit qui peut se conserver complétement à l'état de solution pendant un temps indéfini, et de plus, comme une fois sec, il ne se dissout pas dans l'eau, il peut être employé pour fixer des couleurs dont l'emploi était autrefois limité en raison de leur fugitivité.

Voici un échantillon de notre produit qui provient de la première opération, accomplie sur une grande échelle. Il date de septembre dernier; il n'a subi depuis ce jour ni augmentation ni déperdition de matière; il est excellent et frais, et vous pouvez remarquer qu'il n'a pas perdu son pouvoir de coagulation; en le faisant chauffer, il se prend en une masse solide, blanche.

En arrivant à la fin de cette lecture, je suis obligé de reconnaître que j'ai parlé bien légèrement de plusieurs sujets qui exigeraient, à bon droit, des développements plus étendus et très-intéressants; mais il est impossible de traiter dans l'espace de temps si court qui m'a été accordé une matière aussi étendue.

J'ajouterai cependant que le public est trop porté à critiquer les hommes de science et à appliquer à leurs travaux l'épreuve du *cui bonum*. Il est quelquefois difficile de répondre à une pareille question et de l'appuyer de preuves; aussi nous est-il particulièrement agréable d'être arrivés aux résultats que nous avons décrits, dans ce cas particulier de nos recherches, entreprises dans un but scientifique, et poursuivies pendant cinq ans, sans autre motif que celui d'étudier la vérité. Toutefois, elles nous ont conduit insensiblement par des conséquences logiques à des progrès industriels, et j'invite ceux qui m'entourent à placer leur confiance non dans cette soi-disant science qui proclame ses conceptions imaginaires et se distribue des éloges, mais dans la science qui réalise.

Revenant pour un instant au procédé que je vous ai décrit pour produire une nouvelle substance antiseptique et désinfectante, on peut le signaler comme étant le premier exemple

dans lequel on ait imité à la perfection un moyen naturel de purification atmosphérique, puisque, dans le fait, il permet de répéter sur une échelle commerciale le procédé qui constitue dans les forêts de pins et d'eucalyptus l'une des opérations les plus efficaces d'hygiène naturelle.

Avant de conclure, j'attirerai votre attention sur une matière qui fournit un exemple du traitement trop souvent éprouvé par les hommes de science à côté de ceux qui s'intitulent eux-mêmes membres de la même corporation.

Voici sur la table devant vous un échantillon d'un article nouveau, mis en vente actuellement, sous le nom de *térébène*. La térébène est de la térébenthine qui a été polymérisée, c'est-à-dire qui a été transformée, par un procédé que je n'expliquerai pas, en une autre produit qui est identique en composition avec la térébenthine originelle, mais qui en diffère sous le rapport de la constitution. Cette térébenthine a été changée en une forme dont l'oxydation atmosphérique n'est pas tout à fait aussi rapide que celle de l'huile commune de térébenthine, et qui, par conséquent, doit avoir beaucoup moins de valeur même que cette substance pour fournir des effets antiseptiques ou désinfectants, — effets qui sont en raison directs de la capacité de la substance à produire de l'acide camphorique et du peroxyde d'hydrogène par oxydation atmosphérique. Cependant le docteur Bond, de Bristol, faisant une réclame exagérée en faveur de cet article qui, s'il est la térébène des chimistes, est connu depuis des années, a annoncé qu'il forme de l'ozone par son exposition à l'air, a vanté ses qualités comme antiseptique et désinfectant, et en est même venu au point de se demander si notre *sanitas* n'était pas tout uniment la *térébène* déguisée sous un nouveau nom.

S'il en était ainsi, soyez convaincus que je n'aurais pas eu l'audace de vous entretenir pendant l'heure qui vient de s'écouler du résultat de mes recherches. Quoi qu'il en soit, je suis prêt à vous prouver sur le champ que le docteur Bond est dans une grande erreur. Voici un échantillon de sa *térébène*, et en voici un de *sanitas*. Vous le voyez, la *sanitas* est une solution aqueuse, tandis que la *térébène* est une huile et flotte sur l'eau. Vous remarquerez que cette *térébène* est combustible, et qu'évidemment elle ne doit pas former d'ozone avec ce qu'elle a perdu auparavant. S'il s'y produisait quelque chose ce serait du peroxyde d'hydrogène, et je vous montrerai que cette térébène a même cette propriété à un degré moindre que la térébenthine ordinaire.

Au commencement de la leçon, j'ai pris deux capsules, et j'ai versé dans l'une une petite quantité de térébenthine, et dans l'autre une quantité égale de la *térébène* vendue sous le nom du docteur Bond. J'ai placé, en votre présence, au-dessus de chaque capsule ces papiers imbibés d'iodure potassique et d'amidon; celui qui a recouvert la térébenthine est, comme vous l'observez, fortement coloré, tandis que l'autre qui a été mis sur la *térébène* ne l'est nullement; et, comme la coloration, quand elle se manifeste, est causée par la formation du peroxyde d'hydrogène (H^2O^2), j'en conclus que la *térébène* n'a pas fourni de ce corps, tandis que la térébenthine en a produit une proportion considérable.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 21 mai. — Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'Observatoire de Paris pendant le premier trimestre de l'année 1877; par M. Leverrier.

— Sur la loi des volumes de Gay-Lussac; par H. Sainte-Claire Deville. (Voir en tête du numéro la discussion entre MM. Wurtz, Sainte-Claire Deville et Berthelot.)

— Sur une méthode algébrique pour obtenir l'ensemble des invariants fondamentaux d'une forme binaire et d'une combinaison quelconque de formes binaires (*suite*); par M. Sylvester.

— M. Dumas dépose sur le bureau, au nom de la Commission du phylloxera, l'avis qu'elle a préparé sur les *Mesures à prendre pour s'opposer à l'extension des ravages du phylloxera.* — Un bon moyen, c'est de faire le contraire de ce qu'indique la Commission.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination des Commissions qui doivent examiner les Mémoires destinés aux différents concours pour les prix.

— M. FAVÉ lit la partie du rapport dont il a été chargé sur un projet de mer intérieure à exécuter dans le sud de la Tunisie et de la province de Constantine, projet présenté par M. ROUDAIRE. (Voir ce rapport dans l'intérieur du journal.)

— M. DUMAS fait des réserves audit rapport en son nom et en celui de M. DAUBRÉE. (Voir ses observations à la suite du rapport que nous publions *in extenso*.) M. Dumas ayant cru devoir ajouter, contrairement au règlement dont il est le gardien, des critiques qu'il n'avait pas faites en séance, les membres de la Commission, à la séance suivante, répondent assez vertement à ses critiques. On lira leurs répliques à la suite du rapport Favé.

— M. DAUBRÉE lit un rapport très-favorable sur un Mémoire de M. Stan. MEUNIER, ayant pour titre : *Composition et origine du sable diamantifère de Du Roit's Pan* (Afrique australe).

— De l'emploi de l'oxygène à haute tension comme procédé d'investigation physiologique des venins et des virus. Note de M. P. BERT. Nous publions plus haut cette Note *in extenso*.

— De l'emploi des disques rotatifs pour l'étude des sensations colorées; par M. A. ROSENSTIEHL. — Voici les chapitres traités par l'auteur dans cette Note intéressante renvoyée à l'examen de M. CHEVREUL, le grand père du contraste : *Perte de rouge; — Mélange de lumière colorée et de lumière blanche. — Complémentaires physiques et complémentaires physiologiques.* — « On sait, dit-il, dans ce dernier chapitre, que, quand l'œil se fixe pendant quelques instants sur un objet coloré bien éclairé, et qu'il s'en détache brusquement pour se reposer sur une surface incolore, il en voit l'image colorée en une couleur fort différente de celle de l'objet. On a appelé cette couleur *complémentaire physiologique*, pour la distinguer de la complémentaire que fournissent les instruments d'optique fondés sur la polarisation rotatoire et que l'on appelle *complémentaire physique*. On enseigne que ces deux complémentaires sont différentes, les premières paraissant constamment plus rouges que les secondes. Je n'ai pas tardé à reconnaître que c'est une erreur. »

— L'acide oxalique déshydraté peut servir à caractériser les alcools polyatomiques; fonction chimique de l'inosite. Note de M. LORIN.

— Décomposition du chlorhydrate de triméthylamine par la chaleur; par M. CAMILLE VINCENT.

Lorsqu'on chauffe une dissolution aqueuse de chlorhydrate de triméthylamine, elle se concentre peu à peu, et sa température d'ébullition s'élève progressivement jusqu'à 260 degrés environ. A cette température le liquide commence à dégager des produits gazeux, et vers 265 degrés ce dégagement est régulier et abondant. Il se sublime en même temps dans le col de la cornue où se fait l'opération une certaine quantité de chlorhydrate de triméthylamine.

Les produits gazeux fortement alcalins étant dirigés dans de l'acide sulfurique étendu s'y condensent partiellement; la portion non retenue par l'acide étant lavée dans l'eau, puis desséchée par le chlorure de calcium, a présenté les caractères suivants : c'est un gaz incolore neutre, doué d'une odeur douce et éthérée, soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool, qui en dissout environ 35 fois son volume à 15 degrés; cette dissolution alcoolique ne précipite pas par le nitrate d'argent. Ce gaz brûle avec une flamme légèrement fuligineuse bordée de vert, en produisant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique. Sa dissolution alcoolique, additionnée de potasse et chauffée pendant quelques heures à 100 degrés en vase scellé, laisse déposer du chlorure de potassium. Cette réaction s'opère même à froid, mais beaucoup plus lentement. Si l'on chauffe ce gaz avec une dissolution aqueuse de potasse pendant une dizaine d'heures au bain-marie, il est complétement absorbé; du chlorure de potassium se dépose, et le liquide renferme alors de l'alcool méthylique.

Ces propriétés caractérisent le chlorure de méthyle.

Le gaz alcalin condensé dans l'acide sulfurique ayant été de nouveau mis en liberté par la potasse et condensé ensuite dans l'eau, j'ai constaté, par les réactions sur les dissolutions métalliques et par l'analyse du chloroplatinate, qu'il est formé par de la triméthylamine pure.

En continuant à chauffer le chlorhydrate de triméthylamine, on constate qu'à 285 degrés les produits gazeux sont uniquement formés de chlorure de méthyle et de triméthylamine, tandis qu'il reste dans la cornue du chlorhydrate de triméthylamine mélangé de chlorhydrate de monométhylamine.

A 305 degrés, la matière de la cornue est composée de chlorhydrate de monométhylamine et de chlorhydrate d'ammoniaque. A mesure que la température s'élève, la matière devient de plus en plus riche en produits ammoniacaux, tandis que le méthyle continue à être éliminé à l'état de chlorure mélangé d'ammo-

niaque. De 320 à 325 degrés, terme de l'opération, toute la matière se sublime; elle est formée exclusivement de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate de monométhylamine. Si l'on traite par l'alcool absolu, soit la matière extraite de la cornue à 305 degrés, soit le produit sublimé à 325 degrés, on obtient une dissolution de chlorhydrate de monométhylamine pur, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque reste insoluble. Cette dissolution alcoolique étant évaporée laisse comme résidu le chlorhydrate de monométhylamine, avec lequel on peut préparer facilement la monométhylamine et ses sels.

Le chlorhydrate de triméthylamine peut donc servir à préparer facilement et en abondance, à l'état de pureté, non-seulement la monométhylamine, mais encore le chlorure de méthyle, tout en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut utiliser cette décomposition pour faire réagir le chlorure de méthyle à haute température et à l'état naissant sur divers corps et notamment sur l'aniline. Si l'on chauffe, en effet, un mélange de chlorhydrate de triméthylamine et de chlorhydrate d'aniline, on obtient de la méthylaniline qui distille, et qu'il suffit de rectifier après lavage à l'eau. La méthylaniline ainsi préparée est exempte de toute trace d'aniline.

Le chlorhydrate de triméthylamine, qu'on obtient maintenant en grande quantité dans l'industrie, pourra être judicieusement utilisé pour la préparation des produits ammoniacaux et du chlorure de méthyle pur, ce dernier pouvant servir soit à faire des couleurs d'aniline méthylées, soit à préparer de l'alcool méthylique pur, par sa décomposition sous pression au moyen des alcalis caustiques, potasse ou soude.

— Observations faites sur une maladie de la vigne connue vulgairement sous le nom de *blanc;* par M. Schnetzler.

— M. Declat, mû par le désir de faire marcher ses spécialités (trop de sirops) et d'être utile surtout aux malades, adresse la description d'une maladie connue au Sénégal sous le nom de *nélavan*, ou maladie des dormeurs, et signale deux observations de guérison par les boissons au phénate d'ammoniaque et par les injections sous-cutanées d'acide phénique. (Eau phéniquée à 2 pour 100, aurait dû ajouter le docteur, afin que quelque maladroit n'injecte pas l'acide phénique concentré.)

— Nouvelle méthode spectroscopique; par M. Langley.

— Sur une transmission de mouvement. Note de M. C. Rozé; présentée par M. Resal.

— Sur le spectre de l'étincelle électrique dans un gaz comprimé. Note de M. A. Cazin.

— Sur quelques nouveaux modèles de radiomètres. Note de M. W. Crookes.

— Étude thermochimique sur l'aniline et quelques autres corps du même groupe. Note de M. W. Louguinine; présentée par M. Berthelot.

— Sur les azotates de bismuth. Note de M. Yvon. — Voici ce que l'auteur a constaté de plus saillant : Le *nitrate acide de bismuth* a un assez grand nombre de formules, différant toutes par le nombre d'équivalents d'eau, lequel varie de 3 à 17. Quant au *sous-nitrate de bismuth*, il y a jusqu'à seize formules différentes dans les livres classiques.

— Sur les propriétés de la résorcine : volumes moléculaires. Note de M. L. Calderon. Second Mémoire.

— Des caractères anatomiques du sang chez le nouveau-né pendant les premiers jours de la vie; par M. G. Hayem. — Le sang du nouveau-né présente des caractères lui appartenant en propre et assez importants pour qu'on puisse le désigner sous le nom de *sang fœtal*. Ce sang fœtal est constitué par des éléments ayant encore en partie les caractères des globules de l'embryon. Les fluctuations qu'il éprouve d'un jour à l'autre se rapportent évidemment à son *état d'évolution*.

— M. G. Fleury demande l'ouverture d'un pli cacheté qu'il a déposé le 2 avril 1877.

Ce pli, ouvert en séance, contient la Note suivante sur un procédé propre à l'évaluation de l'alcool dans les liquides :

« Comme substance capable d'enlever l'alcool aux liquides aqueux, j'emploie un mélange de 4 volumes d'alcool amylique et de 1 volume d'éther lavé à l'eau.

Pour les vins, on agite dans un tube gradué 5 ou 10 centimètres cubes de vin avec un volume double d'alcool amylique; après trois ou quatre minutes de repos, on lit le volume du vin, qui a diminué plus ou moins. Une table est nécessaire pour conclure la richesse.

Pour les eaux-de-vie contenant 25 pour 100 d'alcool, on opère comme ci-dessus, mais sur des volumes égaux. Si l'eau-de-vie contient plus de 42 pour 100 d'alcool, on l'étend dans le rapport de 1 à 2 ou 3 volumes, suivant sa richesse.

On doit opérer aux environs de 15° centigrades. »

— M. Vinot présente à l'Académie une carte céleste de la région équatoriale.

— M. E. Eugène Robert adresse une Note sur le remplissage des fentes de la craie par le silex pyromatique.

— M. Chatin présente, au nom de M. Galippe, plusieurs Mémoires, travaux et études ayant rapport au cuivre, et un ouvrage intitulé : *Étude toxicologique sur l'empoisonnement par la cantharidine et par les préparations cantharidiennes.*

— M. C. Dareste présente, pour le concours biennal, un ouvrage intitulé : *Recherches sur la production artificielle des monstruosités ou Essais de tératogénie expérimentale.*

— M. F. Javelle adresse une Note relative à l'action du courant voltaïque sur un mélange d'acide sulfurique et de naphtaline.

Séance du 28 mai. — Observations de MM. d'Abbadie, Yvon Villarceau, de Lesseps et Favé contre la critique, mise après coup, de leur rapport sur une mer intérieure en Algérie. (Voir le rapport, p. 682.)

— Réponse à la Note de M. Tacchini; par M. Janssen.

— Sur la loi des volumes de Gay-Lussac. Réponse à M. H. Sainte-Claire Deville; par M. Wurtz. (Voir en tête du numéro.)

— Réponse à la Note de M. Wurtz; par M. Berthelot. (Voir également en tête du numéro.)

— Recherches sur les eugénols substitués; par A. Cahours.

— Critique expérimentale sur la fonction glycogénésique du foie; par Cl. Bernard. — Voici les conclusions des nouvelles expériences de l'auteur :

1° La propriété glycogénésique est inhérente au tissu du foie, comme toutes les autres propriétés physiologiques ou organiques sont inhérentes à leurs tissus respectifs.

2° Cette propriété glycogénésique se manifeste pendant la vie et un certain temps après la mort, comme cela a lieu pour toutes les autres propriétés de tissus qui ne sont que le résultat d'une nutrition antérieure.

3° La propriété glycogénésique animale se présente ainsi à notre étude dans des conditions physiologiques et physico-chimiques identiques à celles de toutes les autres propriétés de tissus de l'organisme vivant. D'où il résulte que nous étudierons la *glycogénie post mortem artificielle* comme nous étudions *les digestions post mortem artificielles, les sécrétions post mortem artificielles, la contraction musculaire post mortem artificielle*, etc., sur les organes et les tissus d'un animal récemment mort.

Nous n'aurons à introduire dans ces études l'influence d'aucune force *vitale* ou *cadavérique*, mais seulement l'examen attentif des conditions physiologiques et physico-chimiques particulières au tissu hépatique. Ce sera l'objet de la prochaine communication que j'aurai l'honneur de faire à l'Académie.

— Observations relatives à l'ouvrage présenté à l'Académie par M. Yvon Villarceau, sous le titre de : *Nouvelle navigation.* Note de M. Mouchez. — L'auteur trouve le titre de l'ouvrage un peu trop ambitieux, et, après avoir donné ses raisons, il ajoute *carrément :* « Je me crois donc fondé, par ces divers motifs, à dire que les marins et tous ceux qui font de l'astronomie nautique l'objet de leurs études spéciales ne trouveront pas assez justifié le titre du nouvel ouvrage présenté à l'Académie des sciences. »

On voit qu'on commence à ne plus tant s'admirer les uns les autres à l'Académie des sciences. Nous félicitons sincèrement l'Académie de ce retour à la vérité.

— Suite d'un Mémoire de M. Sylvester déjà annoncé dans la séance du 21 mai.

— Description de manœuvres nouvelles exécutées sur l'appareil d'épargne construit à l'écluse de l'Aubois. Note de M. A. de Caligny.

— Nouveaux scrutins pour la nomination de Commissions en vue des prix distribués par l'Académie.

— Expériences faites pour apprécier la diffusion des vapeurs du sulfure de carbone introduit dans le sol comme insecticide. Note de M. Gastine.

— M. Fontaine adresse à l'Académie un ouvrage intitulé, dit le *Compte-rendu,* car nous ne l avons pas sous les yeux, ne l'ayant pas reçu : *L'éclairage électrique.*

— Remarques historiques sur la théorie du mouvement d'un ou de plusieurs corps, de formes constantes ou variables, dans un fluide incompressible; sur les forces apparentes qui en résultent et sur les expériences qui s'y rattachent; par M. G.-A. Bjerknes. Note présentée par M. Hermite.

— Sur la formule de quadrature de Gauss. Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Hermite.

— Recherches thermiques sur les anilines substituées; par M. W. Louguinine.

— Électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire. Note de MM. E. Reboul et E. Bourgoin, présentée par M. Berthelot.

— Recherches sur la synthèse des acides des séries $C^nH^{2n-2}O^2$ et $C^nH^{2n-4}O^2$: acides allyl et diallylacétiques. Note de M. E. Reboul, présentée par M. Wurtz.

— Sur la décomposition de l'acide carbonique dans le spectre solaire, par les parties vertes des végétaux. Note de M. C. Timiriazeff, présentée par M. Ed. Becquerel.

— Sur la nature et la signification des petits globules rouges du sang. Note de M. G. Hayem, présentée par M. Vulpian.

— Sur les changements de volume et les débits du cœur. Note de M. François Franck, présentée par M. Cl. Bernard.

— Sur les altérations histologiques de l'utérus dans leurs rapports avec les principales maladies de cet organe. Mémoire de M. A. Courty.

— M. le baron Larrey présente à l'Académie, de la part de M. Coste, un travail manuscrit intitulé : *Recherches statistiques sur la Sologne, spécialement au point de vue du recrutement et du mouvement de la population.*

Une carte appropriée de la Sologne et cinq grands tableaux, remplis de chiffres, forment, avec le texte explicatif, l'ensemble de ce travail, d'après les divisions suivantes :

1° La population des cantons de la Sologne et celle des cantons du dehors, de 1835 à 1876 inclusivement; 2° les cas d'exemption durant la même période; 3° le résumé des tableaux I et II; 4° les naissances, de 1835 à 1872; 5° le résumé des naissances et des décès.

La conclusion sommaire des laborieuses recherches de l'auteur est celle-ci :

« En résumé, dit-il, les chiffres accumulés dans ce travail n'ont pas seulement pour but de faire justice de croyances erronées et de montrer que la Sologne n'est pas le pays déshérité que l'on sait, mais, à un point de vue plus élevé, ils nous font assister à la régénération progressive d'une population par des moyens physiques et moraux continués sans relâche et avec intelligence. »

Je crois, ajoute M. Larrey, que le travail de M. Coste sur la Sologne mérite d'être soumis à l'examen de la Commission de statistique. — (Renvoyé à l'examen de la Commission de statistique.)

— M. A. Baudrimont fait connaître un procédé pour reconnaître la présence de la fuchsine dans les vins. (Extrait.)

« Si l'on dépose sur la peau de la main une goutte de vin fuchsiné, si on l'étend quelque peu et si l'on attend quelques instants, la peau demeure teinte d'une couleur rouge vif, *qui ne peut être enlevée par des lavages à l'eau.* Les taches produites par la matière colorante du vin ne résistent point au lavage à l'eau; ce qui les distingue facilement de celles produites par la fuchsine. »

Séance du 4 juin. — « Qu'il me soit permis, dit M. Yvon-Villarceau, sitôt que la séance est ouverte, de signaler à l'Académie l'étrange précipitation avec laquelle notre confrère M. Mouchez a entrepris la critique de l'ouvrage que je publie, avec le concours de M. le lieutenant de vaisseau de Magnac; elle y trouvera sans doute l'explication du peu de fondement des critiques de notre confrère.

« Voici un exemple bien extraordinaire de la facilité avec laquelle notre confrère juge les travaux des autres, sans se donner la peine d'en prendre connaissance, etc., etc. »

Mais ajoutons encore cette phrase :

« Ai-je besoin de rappeler que ce n'est pas de mon propre mouvement que je me suis livré à des recherches sur l'astronomie nautique, mais bien sur la demande du Ministre de la marine et avec l'assentiment du Ministre de l'instruction publique?

« Dans le temps de confusion où nous vivons (*sic*), on ne s'étonnera pas qu'un astronome tienne la place d'un marin; je pourrais ajouter : et réciproquement..... » *Très-bien.*

— Sur les densités de vapeur; par M. H. Sainte-Claire Deville.

— Recherches sur la loi d'Avogadro; par M. Ad. Wurtz.

Ces deux Mémoires, qui se relient à la discussion que nous publions *in extenso* en tête de notre numéro, sont des recherches destinées à soutenir les arguments des deux chimistes, chacun à son point de vue. — Ainsi, dit M. Sainte-Claire Deville, on a voulu, sans démonstration rigoureuse, rayer du nombre des matières qui peuvent exister à l'état de vapeur celles qui représentent 8 volumes. Et cependant certaines de ces matières existent. Ainsi, le cyanhydrate d'ammoniaque se forme à plus de 1000 degrés par la réaction de l'ammoniaque sur le charbon; il se forme à une température où l'acide cyanhydrique et même une grande partie de l'ammoniaque seraient décomposés s'ils étaient isolés. Comment peut-on admettre, sans faire une hypothèse, qu'une pareille combinaison est détruite à une température de 57 degrés, température à laquelle sa densité de vapeur représente 8 volumes?

Quant à M. Wurtz, il revient sur la Note de M. Troost et prouve par de nouvelles expériences que le chloral hydraté se dissocie au moment où il se réduit en vapeur.

— Sur la notation atomique. Réponse à M. Berthelot; par M. Ad. Wurtz.

— Atomes et équivalents. Réponse à M. Wurtz; par M. Berthelot.

— Observations relatives à la communication de M. Berthelot; par M. Fizeau.

— Réponse à M. Fizeau; par M. Berthelot.

Nos lecteurs trouveront cette discussion complète en tête de ce numéro.

— Note sur les stries parallèles que présente fréquemment la surface de fragments de diamants de la variété carbonado et sur leur imitation au moyen d'un frottement artificiel; par M. Daubrée. — On rencontre assez fréquemment sur les fragments naturels du diamant carbonado des surfaces striées qui paraissent résulter de frottements que d'autres échantillons du même minéral ont autrefois exercés sur ces surfaces. Cela fait supposer que les morceaux dont il s'agit, avant d'être épars et éloignés les uns des autres, comme ils le sont aujourd'hui, se sont trouvés en contact, de manière à exercer des pressions mutuelles. C'est ainsi qu'ils ont pu se frotter entre eux, dans l'intérieur de roches où ils étaient enchâssés, avant qu'ils fussent poussés jusqu'à la surface du sol. C'est un trait à placer dans l'histoire encore bien incomplète du diamant.

— De la régénération des globules rouges du sang chez les grenouilles à la suite d'hémorrhagies considérables; par M. A. Vulpian.

— M. P. Gervais annonce à l'Académie que le Muséum d'histoire naturelle a reçu un second envoi du gouvernement japonais. Il y a, entre autres objets dignes d'être signalés, des squelettes de cétacés qui font le bonheur de M. P. Gervais. — On sait que c'est surtout à la recommandation de M. Janssen, lors de son voyage dans ces parages pour aller observer le passage de Vénus, que l'on doit ces amours de carcasses.

— Sur le vrai nombre des covariants élémentaires d'un système de deux formes biquadratiques binaires. Note de M. Sylvester.

— Sur le spectre de la comète de Winnecke; par le P. Secchi.

— Nominations au scrutin de plusieurs Commissions pour les prix de l'Académie.

— Sur quelques séléniures et tellurures métalliques; par M. J. Margottet. — Les combinaisons du sélénium et du tellure avec les métaux ont été jusqu'ici peu étudiées; les espèces naturelles sont les seules dont on ait décrit les formes cristallines.

M. Margottet, dans la Note qu'il présente, fait connaître les propriétés des séléniures et tellurures (*turlurettes*) de zinc et de cadmium que l'on n'a pas encore rencontrés dans la nature et qu'il a pu obtenir parfaitement cristallisés par la voie sèche.

— Étude sur les oxydes de fer. Note de M. H. Moissan. — Lorsque l'on maintient pendant trente minutes du sesquioxyde de fer, obtenu par la calcination de l'oxalate de fer dans un

courant d'hydrogène pur, à la température de 350 degrés, on obtient une poudre noire, magnétique, non pyrophorique, qui a la composition de l'oxyde de fer magnétique.

Si l'on maintient pendant vingt minutes du sesquioxyde de fer dans un courant d'hydrogène pur et sec, à la température de 500 degrés, on obtient une poudre d'un noir plus terne que la précédente, magnétique, pyrophorique, ayant la composition du protoxyde de fer.

Si, au lieu de réduire le sesquioxyde de fer par l'hydrogène pur et sec, à la température de 500 degrés, on le réduit vers 700 degrés, on obtient alors du fer métallique qui n'est nullement pyrophorique.

Si, au lieu d'employer l'hydrogène comme réducteur, on se sert d'oxyde de carbone pur et sec, la marche des réactions est identique.

On obtient vers 350 degrés de l'oxyde de fer magnétique, vers 500 degrés du protoxyde de fer pyrophorique, vers 700 ou 800 degrés du fer métallique. Il faut éviter que ces expériences ne durent trop longtemps, car on obtiendrait alors le carbone ferrugineux de M. Grüner.

J'ai réduit du sesquioxyde de fer par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, et j'ai varié la température. J'ai réduit par l'hydrogène un mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine, de façon à obtenir dans tous les cas une poudre pyrophorique, et en faisant l'analyse, lorsque les réductions étaient faites avec soin, j'ai toujours trouvé à la poudre pyrophorique la composition du protoxyde de fer. De plus, cette poudre, mise en contact avec l'acide sulfurique étendu, ne donnait jamais que quelques centimètres cubes d'hydrogène.

Je crois donc que le pyrophore de Magnus est formé en grande partie de protoxyde de fer pyrophorique, non pas que l'on ne puisse préparer du fer métallique pyrophorique. Lorsqu'on réduit du sesquioxyde de fer à 440 degrés et qu'on laisse durer l'expérience de façon à obtenir la réduction complète de l'oxyde, on obtient une poudre grise formée de fer pulvérulent qui est parfaitement pyrophorique, mais ce fer perd sa propriété de s'enflammer au contact de l'air vers 600 ou 700 degrés, température à laquelle on produit habituellement le pyrophore de Magnus.

— Sur la préparation et la composition de l'émétine; par MM. J. Lefort et Frédéric Wurtz. — Ce travail a été exécuté dans le but de vérifier si certains résultats obtenus par M. J. Lefort sur les sels d'émétine et qui ne concordaient pas avec ceux obtenus dernièrement par M. Glenard n'étaient pas dus à l'impureté de l'émétine. Un nouveau procédé pour l'obtention de l'émétine a donc été mis à exécution. Ayant observé dans leur premier travail le peu de solubilité dans l'eau du nitrate d'émétine, cette propriété a été mise à profit.

Lorsqu'on fait dissoudre de l'extrait d'ipécacuanha dans une petite quantité d'eau et qu'on y ajoute une solution très-concentrée de nitrate de potasse ou de soude, il se produit une masse poisseuse qui consiste en nitrate d'émétine. Ce précipité, lavé suffisamment et dissous dans l'alcool, donne une liqueur que l'on verse dans un lait de chaux. Le mélange, exposé au bain-marie jusqu'à siccité, réduit en poudre et mis en digestion avec de l'éther sulfurique, lui abandonne tout son alcaloïde. Après la volatilisation du véhicule, on obtient une substance jaunâtre qu'on traite par l'acide sulfurique. L'émétine seule se dissout, et la solution versée dans de l'ammoniaque étendue fournit l'alcaloïde sous la forme d'un précipité blanc qu'on purifie par des lavages à l'eau distillée.

L'émétine ainsi obtenue est pure. Sa formule est

$$C^{28}AzH^{20}O^{5}.$$

Une fois en possession d'un alcaloïde très-pur, ils ont alors analysé les sels qu'il donne et ont reconnu qu'il ne forme que des sels neutres et non des sels basiques, comme le prétendait M. Glenard.

M. Jules Lefort triomphe donc sur toute la ligne; aussi va-t-il prendre un repos nécessaire et nous a-t-il prié de lui envoyer le *Moniteur scientifique* à la campagne jusqu'au mois d'octobre prochain. — Quant au bras droit de M. Dorvault, il reste attaché au rivage de la rue de Jouy, en compagnie du fameux prix courant *manqué*.

— Reproduction de l'albite; par M. P. Hautefeuille.

— La strontiane, sa diffusion dans la nature minérale et dans la nature vivante, à l'époque

actuelle et dans la série des temps géologiques. — Conséquences relatives aux eaux minérales salifères. Note de M. L. Dieulafait, présentée par M. Berthelot.

— De l'affinité des globules sanguins pour l'acide carbonique; par MM. E. Mathieu et V. Urbain.

— Études expérimentales sur la régénération des tissus cartilagineux et osseux; par M. H. Peyraud.

— Suite du Mémoire de M. C.-A. Bjerknès, présenté par M. Hermite.

— Étude comparative des observations de jour et de nuit faites par MM. F. Perrier et L. Bassot.

— Baromètres à siphon, dont les indications ne sont pas influencées par les variations de la température; par M. C.-M. Goulier.

— M. A. Ditte rappelle, au sujet de la dernière Note de M. Yvon sur les azotates de bismuth, qu'il a obtenu et communiqué avant lui la plupart des résultats qu'il a annoncés. Il renvoie à son Mémoire inséré le 26 octobre 1874 dans les *Comptes-rendus*, pages 956-960. Évidemment, M. Yvon n'a pas lu la Note de M. Ditte, puisqu'il ne l'a en aucune manière cité. Mais comment M. Yvon entreprend-il des travaux aussi fastidieux sans s'informer s'il n'a pas été précédé par quelque chimiste?

— Combinaisons de la quercite avec les acides butyrique et acétique; par M. L. Prunier.

— Recherche de l'acide salicylique dans les vins et l'urine; par M. Ed. Robinet. — Pour démontrer la présence de l'acide salicylique dans les vins blancs ou rouges, jeunes ou vieux, on procède comme il suit :

Prenez 100 centimètres cubes de vin suspect, précipitez par un excès d'acétate de plomb, filtrez. Traitez le liquide parfaitement clair par quelques gouttes d'une solution de perchlorure de fer. S'il y a eu dans le vin la moindre trace d'acide salicylique, il se produit une belle coloration violette, qui caractérise parfaitement la présence de cet acide. On peut ainsi constater la présence de 2 ou 3 milligrammes d'acide par litre de vin.

Pour l'essai des urines, procédez de même, et le résultat est encore plus sensible : j'ai pu constater la présence de 1 milligramme par litre.

Il est très-important dans cette recherche de tenir à ce que le liquide contienne toujours un excès d'acide sulfurique. Il faut en même temps s'assurer si l'acide sulfurique lui-même ne contient pas de sels de fer. Pour cela on renverse l'opération, on étend l'acide à employer de dix fois son poids d'eau et l'on ajoute une faible dose d'acide salicylique. Si l'acide sulfurique contient la moindre trace de sels de fer, il y a immédiatement coloration en violet. Cette expérience est d'une extrême sensibilité.

— Observations relatives aux expériences de M. Bert sur la maladie charbonneuse. Note de M. C. Davaine, présentée par M. Pasteur. — D'après les travaux récents de M. Bert, le charbon pourrait exister et se propager en l'absence des corps filiformes que j'ai nommés des *bactéridies*, lesquels ne seraient donc point l'agent virulent de la maladie. Pour confirmer un fait aussi exceptionnel, il eût fallu, je pense, prouver que ce sang dépourvu de bactéridies possédait toutes les autres propriétés connues du virus charbonneux. Cette preuve était d'autant plus nécessaire que de nombreuses discussions se sont déjà produites sur cette question, et devant cette Académie même, parce que les expérimentateurs ont sans cesse confondu le charbon avec une autre affection contagieuse : la septicémie.

M. Bert a fait deux expériences différentes, l'une avec l'oxygène comprimé, l'autre avec l'alcool absolu. Je n'ai rien à dire de la première, n'ayant pu la répéter; quant à la seconde, je l'ai faite plusieurs fois, il y a quelques années, et j'ai obtenu un résultat complétement opposé.

Lorsqu'une substance putrescible, charbonneuse ou non, est introduite sous la peau par une plaie qui reste ouverte, le plus souvent l'animal meurt de septicémie, maladie contagieuse comme le charbon, mais qui ne lui est pas identique et dont l'un des caractères est l'absence de bactéridies.

Enfin, l'auteur infirme, quoique avec certains ménagements, de nouvelles expériences lui paraissant nécessaires, les résultats annoncés par M. P. Bert.

Passant ensuite aux observations de M. Bouley, voici ce qu'il répond aux questions posées par ce dernier à M. Pasteur et qu'il prend, paraît-il, pour son compte :

Je voudrais maintenant ajouter quelques mots à propos d'une question posée par M. Bouley sur la pathogénie de certaines formes de la maladie charbonneuse.

Les observations et les expériences que j'ai faites sur ce sujet m'ont permis d'établir que la *pustule maligne*, forme presque spéciale à l'homme, se produit par l'introduction du virus dans l'épiderme, dans le corps muqueux de la peau, et que les *tumeurs sous-cutanées*, si communes chez le cheval, sont produites par l'introduction sous les téguments d'une fraction de goutte de sang infecté. J'ai montré, dans une communication à l'Académie de médecine, comment les mouches peuvent devenir, à la campagne, les agents de ces deux modes d'inoculation.

La *fièvre charbonneuse*, sans manifestations extérieures, survient lorsque des substances imprégnées de virus sont introduites dans les organes internes. Quant aux tumeurs, qu'on a appelées *critiques*, qui surviendraient dans le cours de cette fièvre, et par suite d'un *effort de la nature médicatrice*, qui porte le virus sous les téguments, afin de l'expulser au dehors, amais je n'ai vu se produire rien de semblable. C'est, à mon avis, une vieille erreur due à une interprétation fausse de la marche de la maladie. En effet, les bactéridies, privées de mouvement, ne peuvent spontanément quitter les organes et se rendre dans une région déterminée du corps; d'un autre côté, l'économie du malade ne peut rassembler ces millions de petits êtres répandus partout et les diriger vers un point particulier de l'organisme. Pour amener un tel résultat, il faudrait supposer l'établissement d'une filtration et d'une circulation spéciales que la physiologie ne nous permet pas d'admettre. Aussi me paraît-il certain que les tumeurs qu'on a appelées *critiques* étaient primitives et non consécutives à l'invasion du charbon; ces tumeurs se forment aux points où le virus a été introduit du dehors, et c'est parce qu'elles sont encore localisées que l'instrument du chirurgien les guérit quelquefois.

— Expériences démontrant qu'il n'y a pas dans le sang putréfié toxique de virus liquides ou solides en dehors des ferments organisés; par M. V. Feltz. — *Conclusions.* — Nous croyons pouvoir déduire de toutes nos expériences qu'il n'y a pas dans le sang putréfié toxique de ferments diastasiques infectieux, ni de virus liquides, ni de virus solides non organisés; qu'en chauffant le sang putréfié à 150 degrés, et en lui enlevant ainsi toute propriété toxique, on n'agit donc d'une manière effective que sur les ferments organisés, véritables agents de la septicité.

— Sur divers échantillons d'argile et de houille du Brésil. Note de M. E. Guignet, communiquée par Sa Majesté don Pedro d'Alcantara.

— Fleurs femelles des cordaïtes; par M. B. Renault.

— Résultat des explorations géologiques faites en 1875-1876 pour les études du chemin de fer sous-marin entre la France et l'Angleterre. Note de MM. Potier et de Lapparent, présentée par M. Daubrée. — Les études faites portent à penser que l'exécution du grand travail projeté ne doive pas rencontrer les difficultés provenant d'accidents géologiques proprement dits, si l'on tient compte, dans le tracé, des renseignements fournis par l'étude du fond du détroit, et par la pratique des mineurs du Nord sur l'allure et la perméabilité des couches crétacées.

— Recherches sur la vitalité des spermatozoïdes de la truite; par M. L.-F. Henneguy.

— Dosages de l'ammoniaque contenue dans l'air et dans les eaux météoriques de Montsouris. Note de M. A. Lévy.

De novembre 1876 à avril 1877, les moyennes mensuelles des poids d'ammoniaque contenue dans 100 mètres cubes d'air sont les suivantes : $1^{mgr}.1$; $2^{mgr}.6$; $2^{mgr}.8$; $3^{mgr}7$; $4^{mgr}.6$; $3^{mgr}.9$. L'air analysé à Montsouris ne donnait pas trace d'ammoniaque les 4, 9, 12, 13, 20, 30 novembre et 7 décembre; le maximum, dans 100 mètres cubes d'air, a été de $9^{mgr}.2$ le 17 mars.

— M. Des Cloizeaux présente :

1° Une brochure en italien. de M. G. Uzielli, sur les sables avec cristaux de zircon de la côte tyrrhénienne, charriés par le Volturne et les courants marins qui longent la côte;

2° Un ouvrage en allemand, de M. Carl Ochœnius, sur la formation des couches de sel gemme et des sels de leurs eaux-mères dans les couches de Douglas Hall, bassin d'Egeln.

Séance du 11 juin 1877. — M. Ad. Wurtz répond à la dernière Note de M. Sainte-Claire Deville « *sur les densités de vapeur* », et il ajoute un chapitre à sa réponse à M. Berthelot. Il termine ainsi : « M. Berthelot (voir page 676) nous reproche d'expliquer les phénomènes chimiques par des êtres imaginaires, l'hydroxyle, le carboxyle, le sulfuryle, le carbonyle. Ces êtres imaginaires sont les radicaux dont la conception est due à Lavoisier, à laquelle la découverte du cyanogène par Gay-Lussac et, plus tard, celle du cacodyle par M. Bunsen ont donné un corps. Berzélius l'a adoptée, Liebig et Wœlher l'ont étendue et perfectionnée dans leur admirable travail sur les combinaisons benzoïques; Gerhardt l'avait répudiée d'abord, et a fini par s'y rallier, après les découvertes de M. Williamson. Voilà la conception que combat M. Berthelot. Il est vrai que le benzoyle, l'hydroxyle, l'éthyle et tant d'autres radicaux, tels que nous les considérons dans les combinaisons, sont des êtres imaginaires. Nous savons cela, et, ce qui est plus, nous l'expliquons. Mais pourquoi traiter le sulfuryle et le carbonyle (M. Berthelot eût pu ajouter l'éthylène) d'êtres imaginaires? Nous les connaissons ceux-là : c'est le gaz sulfureux, c'est l'oxyde de carbone, c'est le gaz oléfiant. Au surplus, la conception des radicaux, que je n'ai garde de confondre avec une loi scientifique véritable, a exercé, comme chacun sait, une influence immense sur le développement de la science, et c'est en vain que M. Berthelot essayerait de le nier. Mais je n'insiste pas : ces choses-là ne sont pas en question dans la discussion actuelle, qui a eu pour objet la notation chimique. »

M. Wurtz a raison, les radicaux ont du bon et du très-bon et tant qu'on n'en abusera pas, on fera bien de les garder. Quant à cette discussion, nous dirons à notre tour : *c'est assez*.

— Deuxième Note relative à la « *nouvelle navigation* » de M. Yvon-Villarceau; par M. Mouchez. Réponse *carrée* et où il y a du bon et même du très-bon. Citons quelques passages à l'adresse de la réplique non moins verte que M. Villarceau avait faite à l'adresse de M. Mouchez, et ce n'est pas fini, car M. Villarceau a répondu dans la séance du 18 juin.

« Pour traiter utilement de l'application d'une science, dit M. Mouchez, il faut l'avoir appliquée soi-même, et presque tous les progrès accomplis dans l'astronomie nautique usuelle sont dus à de simples marins. En un mot, ce n'est pas à terre qu'on peut apprendre le métier de marin, même au point de vue de l'astronomie nautique.

« M. Y. Villarceau fait, à ce propos, une observation dont je n'ai pas bien compris la portée; il semble se prévaloir du bénéfice de ce qu'il appelle le temps de confusion où nous vivons, qui a fait de lui un astronome marin ; mais qu'il me permette de lui faire remarquer qu'il avait un moyen plus efficace et très-facile de justifier le double titre qu'il invoque, c'était de faire quelques mois d'une navigation un peu accidentée, à l'aide de laquelle il aurait pu acquérir l'expérience de la mer et donner à ses travaux théoriques sur la navigation l'utilité pratique qui leur manque trop souvent. La marine, j'en suis certain, lui aurait donné à cet égard toute facilité. »

Après un examen très-attentif de l'ouvrage qu'il critique de nouveau, M. Mouchez termine par cette déclaration en forme de conclusion : « que M. Villarceau n'avait pas, comme il le croit et comme il le dit, *à remettre de l'ordre dans la science nautique ni à remédier à l'insuffisance des méthodes enseignées dans nos Écoles navales*, ce qui serait accuser d'une négligence manifeste les officiers et les ingénieurs hydrographes, plus spécialement occupés de l'étude de cette science, ainsi que le Conseil de perfectionnement et les professeurs chargés de maintenir les programmes de nos Écoles navales à la hauteur de *tous* les progrès. Ses conseils auront été certainement reçus avec la très-grande déférence qui leur était due et utilisés dans une certaine mesure, mais ils ne pouvaient avoir pour résultat un si grand changement dans les méthodes de navigation. Je n'exprime et je n'engage d'ailleurs ici, bien entendu, que mon opinion personnelle.

« Considérant cette discussion comme épuisée, je ne redemanderai plus la parole que si quelque marin expérimenté adoptait et venait défendre les méthodes ci-dessus mentionnées de la *Nouvelle navigation* au point de vue de leur utilité pratique.

— A propos de la mer intérieure du Sahara algérien. Lettre de M. Naudin à M. Daubrée. —

L'auteur ne croit pas aux bienfaits que promet la mer intérieure du Sàhara algérien, il présage au contraire qu'elle sera une source de corruption de l'air à plusieurs lieues à la ronde, car elle donnera lieu à une active pullulation d'organismes végétaux et animaux, et on n'aura réussi qu'à établir là un immense foyer pestilentiel, bien autrement dangereux que les maremmes de la Toscane ou les marais Pontins. Si le projet n'est pas mis à exécution, il propose, pour rendre habitable et améliorer cette région saharienne, certaines plantations telles que les Eucalyptus de l'Australie ou les *Tamarix*, arbres du pays.

— Un nouveau Mémoire de M. Sylvester sur les covariants et contrevariants.

— Sur la polarisation rotatoire du quartz; par MM. J.-L. Soret et Ed. Sarasin.

— Observations sur les tubes ovigères du phylloxéra; par M. Boiteau.

— Résultats obtenus à Cognac, depuis 1875, par l'emploi des sulfocarbonates alcalins; par M. Mouillefert.

— Sur l'emploi des sulfocarbonates; par M. Georges.

— Sur une nouvelle lampe électrique à rhéophores circulaires obliques; par M. E. Renier.

— M. Trouvé présente un nouveau modèle de sonde exploratrice pour les blessures causées par les armes à feu.

— M. Daubrée présente à l'Académie un ouvrage imprimé ayant pour titre : *Rapports relatifs aux publications géologiques faites, en 1875 et en 1876, en vue de l'exécution du chemin de fer sous-marin entre la France et l'Angleterre.*

Parmi ces rapports se trouve celui de M. Lavalley qui vient résoudre le problème sur la grande question qui partageait les géologues et les ingénieurs.

Un ingénieur anglais, M. Hawshaw, qui avait étudié d'une façon toute particulière les couches géologiques des deux côtés de la Manche, affirmait que la France et l'Angleterre étaient reliées par un immense banc de craie, très-compacte, très-homogène, ayant, sur la côte française, environ 230 mètres d'épaisseur, et, sur la côte anglaise, 140 mètres, et que rien n'était plus facile de percer en ligne droite, complétement directe, le tunnel à travers ce banc de craie.

M. Hébert, professeur de géologie à la Sorbonne, aujourd'hui membre de l'Institut, ne partageait pas l'opinion de M. Hawshaw, bien loin de là. Le savant français affirmait, de son côté, que la couche de craie n'était pas régulière, qu'elle avait subi un plissement considérable vers le milieu du détroit, et que, par ce fait, l'exécution du tunnel rencontrerait assurément de très-sérieux obstacles.

L'opinion de M. Hébert n'était partagée par personne.

M. Lavalley a opéré dans le détroit du Pas-de-Calais 7,600 sondages, dont 2,500 donnant la nature du sol jusqu'au tunnel projeté. Or, il résulte de l'ensemble de ces études que l'opinion si énergiquement et si savamment émise par M. Hébert était fondée. Le banc de craie qui va de Wissant à Folkestone, c'est-à-dire de la côte française à la côte anglaise, a subi un plissement important, et il se compose aujourd'hui de sinuosités prononcées.

Le projet du tunnel sous la Manche n'en reste pas moins réalisable. M. Lavalley pense que, s'il n'est pas possible de creuser ce tunnel en ligne droite, on pourra lui donner deux directions, l'une partant de la France, l'autre de l'Angleterre, se rencontrant par une courbe d'un fort rayon.

— M. Gauthier-Villars adresse à l'Académie une lettre de Gauss, dans laquelle l'illustre géomètre demande communication des angles de 94 triangles géodésiques, mesurés en Allemagne par M. Grailly.

Cette lettre sera envoyée à l'Académie de Göttingue.

— Sur le déplacement infiniment petit d'un dièdre de grandeur invariable; par M. A. Mannheim.

— Sur la théorie du mouvement, etc., etc.; par M. C.-A. Bjerknès.

— Sur certaines fonctions analogues aux fonctions circulaires; par M. Appel.

— Étude comparative des observations de jour et de nuit. Deuxième Note; par M. F. Perrier.

— Sur la détermination du zénith du navire; par M. H. Bertot.

— Recherche sur l'emploi des machines magnéto-électriques à courants continus; par M. Gramme.

— Influence qu'exerce une action mécanique sur la production de divers hydrates dans les solutions aqueuses sursaturées; par M. D. Gernez.

— Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc.; par MM. C. Friedel et J.-M. Crafts. — Lorsqu'on ajoute à du chlorure d'amyle, par exemple, de petites quantités de chlorure d'aluminium anhydre, on voit aussitôt se produire à froid un vif dégagement gazeux. Le gaz est formé d'acide chlorhydrique accompagné d'hydrocarbures gazeux non absorbables par le brome. Au sein du chlorure d'amyle, dans lequel les premières portions de chlorure d'aluminium s'étaient d'abord dissoutes, on voit se former des gouttes, puis une couche d'un liquide brunâtre plus dense, et la réaction semble se passer principalement au contact des deux liquides.

Lorsque la réaction s'est continuée assez longtemps à l'aide de la chaleur, on trouve qu'il s'est produit une série d'hydrocarbures extrêmement variés, depuis ceux qui sont gazeux jusqu'à des produits bouillant au-dessus du point d'ébullition du mercure.

De ces faits nous ne conclurons pour le moment que ceci : les chlorures organiques sont attaqués par le chlorure d'aluminium, avec perte d'acide chlorhydrique; de plus, les produits formés et qui renferment une forte proportion d'hydrures saturés n'ont pas pu se produire par simple polymérisation d'amyline résultant de la soustraction d'acide chlorhydrique au chlorure d'amyle; il semble plutôt que l'acide chlorique qui se dégage est formé aux dépens de deux molécules dont l'une fournit le chlore et l'autre l'hydrogène, et dont les deux résidus se soudent.

Cette remarque nous a conduits à réaliser la réaction du chlorure d'aluminium dans des conditions qui offrent un plus grand intérêt et en font une méthode générale de synthèse propre à fournir un nombre illimité d'hydrocarbures et de composés oxygénés. Nous avons pensé qu'en mélangeant un hydrocarbure avec le chlorure organique mis en contact avec le chlorure d'aluminium, nous réussirions à obtenir une réaction ayant pour résultat de combiner le radical hydrocarboné du chlorure à l'hydrocarbure moins de l'hydrogène.

C'est, en effet, ce qui s'opère avec une grande facilité. — Suit le détail de plusieurs réactions importantes qui ouvrent des horizons nouveaux à d'importantes synthèses.

— Recherches sur le propylène normal; par MM. E. Reboul et E. Bourgoin.

— Production spontanée du protoxyde de fer. — M. Terreil fait connaître la composition d'une croûte oxydée qui se produit avec une rapidité extrême à la surface des tiges de fer des registres d'un four Siemens de disposition nouvelle. C'est le protoxyde de fer, découvert récemment par M. Debray, qui forme presque toute la masse où l'on reconnaît cependant un centième environ de protosulfure de fer. A cette occasion, M. Daubrée fait remarquer que cette production imprévue, loin d'être un accident, est tout à fait normale, et se présente malgré leur fort revêtement d'argile qui entoure les tiges, lesquelles sont plongées dans une atmosphère éminemment réductrice.

— De l'asparagine des Amygdalées; hypothèse sur son rôle physiologique. Note de M. L. Portes.

— Sur les variations du diamètre des globules rouges du sang dans l'espèce humaine, au point de vue de l'expertise légale; par M. L. Périer. — A la suite de trente-cinq observations faites sur des sujets dont l'âge s'étend des premiers instants de la vie extra-utérine jusqu'à la quatre-vingtième année, je crois pouvoir établir que le diamètre des globules rouges du sang peut varier de 31 dix-millièmes à 103 dix-millièmes, depuis la naissance jusqu'à la vieillesse, et le diamètre peut même excéder légèrement la dernière dimension chez quelques individus.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE (1)

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. HOFMANN.)

SUITE. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28 ; février p. 99 ; mars, p. 228 ; avril, p. 398 ; mai, p. 461 ; juin, p. 554 ; juillet, p. 706 ; août, p. 794 ; septembre, p. 909 ; octobre, p. 1025 ; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31 ; février, p. 198 ; mars, p. 268 ; avril, p. 380 ; mai, p. 459, et juin, p. 608.

L'industrie de l'amidon.

Par M. le docteur C. SCHEIBLER.

Les procédés pour l'extraction industrielle de l'amidon, substance très-commune dans les végétaux, ont reçu pendant les dix dernières années qui viennent de s'écouler, des perfectionnements importants, et cette industrie elle-même a pris de jour en jour une plus grande extension. Nos connaissances scientifiques sur la nature de cet hydrate de carbone, très-rapproché de la cellulose et présentant la composition $C^6H^{10}O^5$ se sont aussi élargies par maint endroit. Les pointes poussées par les investigateurs dans ce domaine scientifique feront d'abord l'objet de notre examen, avant que nous n'abordions les progrès techniques réalisés dans la fabrication de l'amidon.

C'est à W. Nægeli (2) que l'on doit les recherches les plus récentes et les plus détaillées sur la nature des grains d'amidon ; Nægeli, au cours de son travail, ayant été obligé de vérifier les assertions antérieures qui se rencontrent dans les auteurs, assertions, pour la plupart, contradictoires, il paraît convenable d'emprunter ici à ce travail, en raison de sa haute importance, les principaux faits, les principales conclusions qu'il renferme. C'est par là que nous commencerons.

Nægeli (3), qui avait déjà publié précédemment un travail sur le même sujet, a montré que la substance amylacée, telle qu'elle se présente dans les grains d'amidon, comporte une série de modifications dont il a décrit les propriétés. Nous les faisons connaître d'après ce qu'il a écrit à ce sujet.

Quand on traite l'amidon à froid par différents agents, notamment par les acides minéraux pas trop concentrés, une partie de cet amidon, celle qui se colore en bleu par l'iode, ou comme l'auteur la nomme, pour être plus bref, la modification *bleue*, est extraite de la matière amylacée ; elle est décomposée et passe en solution, tandis que la partie qui ne se colore pas ou qui se colore en jaune, la modification *jaune* reste en conservant la structure des grains primitifs. Les deux modifications susdites ne forment pas dans l'amidon deux parties nettement limitées ; elles passent plutôt de l'une à l'autre par des produits de transition que l'iode colore en violet, en rouge, en jaune rouge.

La modification jaune est la plus résistante du grain d'amidon. Elle est insoluble dans l'eau ; c'est la modification qui s'altère le plus difficilement, même dans l'eau bouillante, même traitée par les acides ; des liens de parenté très-étroits la rapprochent des variétés solides de la cellulose, si toutefois elle ne leur est pas identique ; elle est presque inatta-

(1) **Errata.** — Après *Acides organiques*, page 608, au lieu de : *par le docteur Rudolph Rudolf Biedermann*, lire : *par le docteur Rudolf Biedermann*.

Page 613, deuxième ligne d'en bas, dans les notes, au lieu de : *par le docteur Oscar Dœbner*, lire : *par le docteur Rudolf Biedermann*.

(2) Walter Nægeli. *Beitræge zur næheren Kenntniss der Stærkegruppe* (Contribution à la connaissance approfondie du groupe de l'amidon). Leipzig, chez Engelman. (Extraits : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 218 ; *Polytechnisches Centralblatt*, 1874, p. 1297 ; *Chemisches Centralblatt*, 1874, p. 809).

(3) *Sitzungsberichte der bayerischen Akademie* (Comptes-rendus des séances de l'Académie bavaroise), 1863, fasc. 3 ; *Chemisches Centralblatt*, 1865, p. 494.

quable. Même après un contact longtemps prolongé, une partie de la substance reste non dissoute. Le traitement par les acides a-t-il eu lieu à froid, de telle sorte que les grains ne se soient pas gonflés, on reconnaît que la partie inattaquée est la partie externe, l'enveloppe; cependant elle finit aussi par se dissoudre, mais avec une extrême lenteur.

De cette partie la plus dense à la partie « bleue, » la substance devient de plus en plus soluble et décomposable. L'affinité pour l'iode augmente aussi selon la même mesure. C'est pourquoi un mélange des diverses modifications, l'amidon de pomme de terre, par exemple, commence toujours par se colorer en bleu, la substance « bleue » absorbant l'iode à elle seule. Une altération lente s'effectuant alors, la partie « bleue, » c'est-à-dire la plus faible, est la première décomposée; on voit alors paraître la modification voisine; celle-ci disparaît à son tour, et la suivante devient visible, et ainsi de suite. En conséquence de cette constitution, les grains d'amidon qui ont été traités par l'acide à froid deviennent d'abord bleus, plus tard violets, puis rouges; ils finissent par prendre des teintes jaune rouge et jaune.

La réaction par l'iode est donc d'une grande valeur, car elle annonce certaines propriétés de la substance amylacée. Elle paraît d'autant plus importante que, bien exécutée (conformément aux indications exactes qui se trouvent dans le mémoire original de l'auteur), elle fournit toujours des résultats concordants et caractéristiques. Quand on fait bouillir de l'eau tenant de l'amidon en suspension ou quand on traite par l'eau froide des grains d'amidon découpés en lamelles (circonstance dans laquelle, du reste, on voit apparaître aussi un léger gonflement), une partie de la substance se dissout. C'est principalement celle que l'eau a pénétrée; elle constitue ce que l'on appelle les couches *molles* du grain d'amidon. Ces couches molles renferment de la substance « jaune » non moins que de la substance « bleue; » notre solution ne contient pas seulement de la substance « bleue, » elle renferme aussi de la substance jaune. C'est la bleue qui maintient la jaune en solution. La partie « bleue » vient-elle à disparaître (ce qui arrive, par exemple, quand on la décompose par la levûre de bière en abandonnant la solution à l'air), la partie « jaune » se précipite, tandis que la solution reste claire si l'on ne donne pas accès à la putréfaction. Si l'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau la partie « jaune » précipitée, cette dernière donne naissance à une certaine quantité de modification « bleue, » et celle-ci est capable d'entraîner en solution une partie de la modification « bleue » sans l'altérer. La substance amylacée est-elle rapidement précipitée de la solution, par exemple, par le refroidissement ou par un précipitant (alcool, acide tannique, etc.), toutes les modifications sont précipitées. On a un mélange semblable à celui de l'amidon primitif; comme ce dernier, il se colore maintenant en bleu sous l'influence de l'iode.

Les diverses espèces d'amidon se distinguent par diverses proportions de mélange des modifications susdites. L'amidon de pomme de terre contient beaucoup de la modification « bleue » et encore davantage de la modification « jaune, » mais il ne contient que peu des produits intermédiaires. L'amidon de froment contient moins de substance « jaune; » il ne renferme pas ou presque pas de substance « bleue, » par contre, il contient une grande quantité de substance « violette » ou « violet rouge. » Cependant ici l'ébullition avec l'eau donne naissance à la modification « bleue. » L'empois d'amidon soumis à une ébullition prolongée se colore en bleu pur, tandis que l'amidon primitif se colorait en violet.

Quand on traite l'amidon par les acides à froid, la partie « jaune, » comme on l'a dit plus haut, n'est pas dissoute. On pourrait croire qu'en la mettant dans l'eau et en faisant bouillir, on obtiendrait une solution d'amidon semblable à celle qui vient d'être décrite. Il n'en est pas ainsi, du moins quand la durée du séjour dans l'eau est conforme aux indications de l'auteur. La substance est maintenant altérée. Quand on la fait bouillir avec de l'eau, la plus grande partie se dissout. Cette solution, sous l'influence de l'iode pur, ne se colore pas en bleu, mais en violet; en présence d'un excès de solution d'iode elle ne se colore pas en vert, mais en rouge. Tandis que la solution d'amidon, pendant qu'on l'évapore ou qu'on la refroidit, abandonne des dépôts que l'iode colore en bleu et qui ne présentent jamais la double réfraction, dépôts qui, par conséquent, ne montrent pas de colorations quand on les regarde au microscope polarisant, notre nouvelle solution, au contraire, abandonne des dépôts cristallins que l'iode ne colore pas ou qu'il colore très-faiblement en jaune.

Cette substance cristallisable est l'amylodextrine. Déduction faite de la cendre, elle peut être représentée par la formule $C^{36}H^{62}O^{31}$. La substance séparée d'une manière quelconque ne prend, en présence de l'iode, qu'une faible coloration jaunâtre; en solution, au contraire, elle se colore d'abord en violet, puis en rouge; d'où il résulte qu'ici également nous avons affaire à deux modifications. L'auteur a obtenu isolément l'une et l'autre de ces modifications en précipitant partiellement, par l'acétate de sodium, la solution colorée par l'iode. L'une et l'autre cristallisent isolément comme le mélange; la solution de l'une se colore d'abord en violet, celle de l'autre en rouge. La première a une plus grande affinité pour l'iode, affinité moindre toutefois que celle de l'amidon de pomme de terre pour ce réactif. Comme l'iodure d'amidon, l'iodure d'amylodextrine est précipité de ses solutions par diverses substances, mais ici aussi plus difficilement que l'iodure d'amidon; sa couleur est bleue ou violet bleu. La substance précipitée en premier lieu ne se colore pas, au contraire, ou prend à peine une coloration jaunâtre : on l'a fait observer plus haut.

Les petits disques, comme les grains d'amidon intacts, ne sont pas affectés par les matières colorantes. Les grains d'amidon ne prennent la matière colorante que quand ils sont gonflés, tandis que l'amylodextrine, ne se gonflant pas, ne peut être colorée. Tous les réactifs qui modifient l'amidon transforment l'amylodextrine en sucre, mais toujours plus facilement et plus complétement que l'amidon. La lessive de potasse, en particulier, forme assez rapidement une certaine quantité de sucre, de telle sorte que l'amylodextrine, comme le fait aussi la dextrine, réduit la liqueur de Fehling. La réduction, dans les deux cas, ne provient pas de sucre déjà mélangé au préalable avec la matière, mais de sucre qui se forme immédiatement quand on chauffe avec la lessive de potasse. La transformation suivant son cours, l'amylodextrine se transforme bientôt en dextrine; la transformation est complète, de telle sorte que la dextrine ne se montre pas comme un produit de dédoublement. Cette dextrine, elle aussi, a vraisemblablement deux modifications différentes : l'une se colore en rouge, l'autre en jaune ou en brun sous l'influence de l'iode. Celle qui se colore en rouge se forme la première; c'est elle qui a la plus grande affinité pour l'iode. Il n'y a pas d'espèce de dextrine qui ne se colore pas par l'iode.

La dextrine se distingue de l'amylodextrine en ce qu'elle est facilement soluble dans l'eau froide. Cette solubilité est si grande que la substance ne se dépose jamais quand on évapore le liquide à l'ébullition; elle finit par se dessécher en une masse vitreuse aussi facilement soluble dans l'alcool que la matière primitive. On n'obtient pas non plus de cristaux quand on précipite par l'alcool; la substance précipite, du reste, plus difficilement que l'amylodextrine. Les autres propriétés de la dextrine concordent avec celles de l'amylodextrine.

Le groupe de l'amidon tout entier constitue, d'après ce qui précède, une série de transitions progressives; de la modification de l'amidon qui se colore en jaune, nous passons à la modification « rouge, » à la « violette, » à la « bleue, » qui occupe le milieu de la série et qui possède la plus forte affinité pour l'iode; nous rencontrons ensuite l'amylodextrine « violette, » l'amylodextrine « rouge, » puis la dextrine « rouge, » et, enfin, la « jaune. » Cette dernière seule peut se transformer en sucre.

La variété de ces substances ou modifications, quelle en est l'origine? Est-ce dans une différence de composition chimique? On peut la chercher là. Ou bien faut-il interroger les changements survenus dans la constitution physique de la matière amylacée? C'est ici que gît la cause des modifications, c'est ici qu'on la trouvera, car la différence des propriétés n'est pas telle que l'on soit obligé de conclure à des différences chimiques. Loin de là : point de limites bien marquées; des transitions graduelles. Toute la série représenterait donc bien un seul individu chimique dont les diverses parcelles auraient des propriétés physiques variables. La différence consisterait en ce que ces parcelles, depuis l'amidon « jaune, » où elles seraient plus grandes que partout ailleurs, diminueraient constamment jusqu'à la dextrine jaune. C'est dans cette dernière qu'on trouverait la plus grande division de la substance, partant la plus grande facilité de décomposition. La solution d'amidon serait donc formée de grumeaux plus ou moins irréguliers répandus dans le liquide, tandis que la solution d'amylodextrine contiendrait des parties homogènes, douées, en vertu de cette homogénéité, du pouvoir de se déposer en cristaux les unes auprès des autres.

Si la différence tenait à la constitution chimique, elle pourrait dépendre de la composition centésimale (la proportion d'eau augmentant d'une modification à l'autre) ou dans une isomérie. Les analyses ne plaident pas en faveur de la première supposition qui, d'après les propriétés, serait la plus vraisemblable. Il est vrai que l'analyse de l'amylodextrine se rapporte mieux à la formule indiquée plus haut, formule qui, en réalité, contient plus d'eau que la formule ordinaire de l'amidon; mais les analyses de l'amidon, lorsque la substance a été desséchée au bain-marie, concordent mieux, elles aussi, avec la formule de l'auteur, et les analyses de dextrine exécutées par lui n'indiquent pas une plus grande teneur en éléments de l'eau.

Si la différence était chimique, elle ne le serait qu'à la condition qu'il y eût deux ou trois combinaisons chimiques : amidon, amylodextrine et dextrine. Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, c'est à des différences physiques que sont dues tout au moins les diverses modifications de l'amidon. Nous trouvons ici un très-grand nombre de formes, car la partie « jaune » n'est pas homogène; et même, à vrai dire, nous avons affaire ici à toute une série de modifications passant progressivement les unes en les autres. De même les propriétés des deux espèces d'amylodextrine ne paraissent point tellement différentes que l'on doive conclure à deux espèces de combinaisons chimiques. Entre l'amidon et l'amylodextrine la différence pourrait, à la vérité, paraître plus grande; mais si nous avions préparé isolément la substance bleue, elle ne différerait sans doute pas essentiellement de l'amylodextrine « violette » pure. Les différences des diverses substances du groupe de l'amidon, connues jusqu'à ce jour, peuvent donc être attribuées à des particularités physiques, et, selon l'auteur, nous pouvons nous contenter de cette simple manière de voir, tant que l'on n'aura pas trouvé des différences plus caractéristiques.

Quant aux différents éléments des granules d'amidon et à la méthode qui permet de décomposer ces granules en les éléments susdits, nous pouvons citer un Mémoire très-intéressant de C. Jessen (1). Ce Mémoire ne peut être facilement analysé; il mérite à tous égards l'attention des chimistes industriels, car il contient des indications bibliographiques très-détaillées, et il montre combien nos connaissances actuelles sur l'amidon sont peu développées au point de vue physiologique; d'autre part, il indique les voies par lesquelles nous pourrons arriver à les mieux connaître.

Différentes communications ont encore été faites relativement à l'action de l'iode sur l'amidon, et aux propriétés de l'iodure d'amidon lui-même. Selon Duclaux (2), confirmant un fait déjà indiqué par Personne, l'iodure d'amidon n'est pas un corps chimique d'une composition définie; mais sa formation repose sur une absorption physique de l'iode par l'amidon, semblable à celle de l'iode par le charbon.

Magne Lahens (3) a fait des essais sur la modification que l'iodure d'amidon subit quand on le chauffe.

Griessmayer (4), qui a étudié la manière dont l'amidon ainsi que la dextrine se comportent en présence de la solution d'iode et de l'acide tannique, conclut qu'il existe deux espèces de dextrine : la dextrine n° 1, qui est rougie par l'iode, et la dextrine n° 2, qui reste incolore; différence contestée du reste de O. Knab (5), qui admet une modification particulière de l'amidon au moment de la transformation de ce dernier en dextrine, modification qu'il appelle amidon-dextrine.

Musculus (6) nous a donné des indications relatives à la modification soluble de l'amidon, que l'on obtient en faisant réagir avec précaution l'acide sulfurique sur ce dernier corps. Cette modification se sépare de la solution sirupeuse sous forme de grains de 0.01 ou 0.02

---

(1) Jessen. *Journal für praktische Chemie*, t. CV, p. 65.

(2) Duclaux. *Comptes-rendus*, t. LXXIV, p. 533; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 274; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1871, p. 702; *Ann. chim. phys.* [4], t. XXV, p. 264 à 284 (avec détails).

(3) Lahens. *Bull. Soc. chim.*, [2], t. VI, p. 79.

(4) Griessmayer. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLX, p. 40; en extrait : *Chem. Centralbl.*, 1871, p. 636; *Pol. Centralbl.*, 1871, p. 1103.

(5) Knab. *Pol. Centralbl.*, 1872, p. 670; *Chem. Centralbl.*, 1872, p. 492.

(6) Musculus. *Bull. Soc. chim.*, 1874, t. XXII, n° 2, p. 26; *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 824.

de millimètre de diamètre, ces grains peuvent être purifiés et, ce qui les distingue de la granulose de Flückiger, ils sont solubles dans l'eau, même après avoir été desséchés à 100 degrés. La modification soluble est fortement dextrogyre ; elle est bleuie par l'iode. La diastase la décompose nettement en dextrine et en glucose.

Selon Loew (1), quand on chauffe de l'amidon entre 160 et 170 degrés, cette substance se décompose complétement; du charbon se sépare, il se forme de l'acide carbonique, de l'acide formique et un peu de substance humide.

Quand on soumet à la dialyse une solution d'amidon dans la lessive de potasse, ce liquide, selon A. Müller (2), perd rapidement l'alcali, et il reste une solution claire qui n'est pas précipitée par les acides, mais par l'alcool; cette solution ne précipite pas non plus par l'ébullition. La solution d'iode la colore en bleu sans la troubler; si l'on évapore à siccité, le résidu lui-même est encore insoluble dans l'eau.

Tollens (3), dans l'espoir d'obtenir quelques éclaircissements sur la grandeur moléculaire de l'amidon, a fait quelques recherches sur les combinaisons de ce corps avec la potasse et la soude. Les combinaisons formées par l'action de l'amidon sur les alcalis, précipitées par l'alcool et l'éther, et lavées, contenaient, pour 1 atome de potassium et de sodium, 4 ou 5 molécules d'amidon, ce qui a conduit à des formules contenant 24 ou 30 atomes de carbone. Des recherches ultérieures doivent, du reste, éclaircir ce sujet.

Selon Payen (4), l'amidon, dans des solutions saturées de bromure on d'iodure de potassium, se gonfle en une masse gélatineuse occupant jusqu'à 25 ou 30 fois le volume primitif; cette masse se dissout dans l'eau sans en excepter les membranes qu'elle renferme. De cette solution l'eau d'iode précipite de l'iodure d'amidon floconneux.

Schützenberger et Naudin (5), dans un travail sur les dérivés acétyliques des hydrates de carbone, ont décrit aussi ceux de l'amidon. Le triacétylamidon $C^6H^7(C^2H^3O^3)O^5$ est un corps blanc amorphe insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique que l'on obtient quand on chauffe l'amidon à 140° centigrades avec un excès d'anhydride acétique. Mais si l'on chauffe à 160° centigrades, il se produit de la triacétyldextrine, corps de même formule et de même propriété, mais soluble dans l'acide acétique. On peut aussi produire directement la triacétyldextrine au moyen de la dextrine.

A l'égard de l'action de la diastase du malt ou bien de l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'amidon et sur la dextrine, il y a de nombreux travaux, les uns anciens, les autres modernes, en bien des points contradictoires : nous nous bornerons à y renvoyer le lecteur. Ce sont les travaux de Musculus (6), de Payen (7), de Philipp (8), de Reischauer (9), de Schwarzer (10), de Liebig (11), enfin de E. Schulze et Mærker (12). Nous citerons seulement un

---

(1) Loew. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1867, p. 510.

(2) Müller. *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 49 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1868, p. 530 ; *Chem. Centralbl.*, 1868, p. 1055.

(3) Tollens. *Ber. chem. Ges.*, 1873, p. 1390.

(4) Payen. *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 512 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1865, p. 736 ; *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 1014.

(5) Schützenberger et Naudin. *Ber. chem. Ges.*, 1869, p. 163 et 556 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1869, p. 264 ; *Chem. Centralbl.*, 1869, p. 681.

(6) Musculus. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVIII, p. 424 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1860, p. 379 ; 1862, p. 169 ; 1865, p. 740 ; 1869, p. 446 ; *Chem. Centralbl.*, 1860, p. 602 ; 1865, p. 1163 ; 1870, p. 307 ; *Ber. chem. Ges.*, 1870, p. 430 ; *Pol. Centralbl.* 1870, p. 1067.

(7) Payen. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIV, p. 144 ; t. CLXXVIII, p. 69 ; *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 845 ; *Pol. Notizbl.*, 1865, p. 319 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1866, p. 334.

(8) Philipp. *Zeitschrift für Chemie*, 1867, p. 400 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VI, p. 471.

(9) Reischauer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXV, p. 452.

(10) Schwarzer. *Journal für praktische Chemie* (nouvelle série), t. Ier, p. 212 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVIII, p. 321 ; *Pol. Notizblatt*, 1870, p. 321 ; *Polytechnisches Centralblatt*, 1870, p. 844.

(11) Liebig. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLIII, p. 137 ; *Journal für praktische Chemie* (nouvelle série), t. Ier, p. 315 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 552.

(12) Schulze et Mærker. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVI, p. 245.

Mémoire très-récent sur ce sujet, celui de O'Sullvian (1) dont les recherches nombreuses et exécutées avec beaucoup de soin sont propres à redresser les assertions de ses prédécesseurs. O'Sullivan a trouvé que le produit final de la réaction du malt sur l'amidon est une espèce de sucre particulière, isomère avec la lactose : il l'a nommée maltose. Cette substance réduit un tiers d'oxyde de cuivre de moins qu'une quantité correspondante de dextrose : par là s'explique mainte erreur des investigateurs précédents. Traitée par les acides, la maltose se transforme en dextrose.

Voici, selon Flückiger (2), la densité de l'amidon de pomme de terre et de celui d'arrow-root :

Entre + 17 et 18° centigrades.	Desséché à l'air.	Desséché à 100 degrés.
Pour l'amidon de pommes de terre........	1.5029	1.6330
— — arrow-root..............	1.5045	1.5684

Pour ce qui concerne la grandeur absolue des grains d'amidon de diverses provenances, nous renvoyons aux mesures que J. Wiesner (3) a publiées dans un livre intitulé : *Mikroskopische Untersuhungen.*

Pour déterminer la grandeur moyenne des grains d'amidon, on peut employer un procédé simple qui a été recommandé par Schœnn (4).

Pour doser rapidement et avec une exactitude approximative l'eau des espèces d'amidon du commerce, dont la proportion donne lieu souvent à des contestations entre producteurs et acheteurs, l'auteur (5) a indiqué un procédé technique fondé sur le changement de densité que subit l'alcool d'une force déterminée quand il est resté en contact pendant un temps suffisant avec une certaine quantité d'amidon hydraté, car l'amidon ne peut céder à l'alcool concentré, indépendamment de traces insignifiantes de graisses, rien que de l'eau. L'auteur se sert à cet effet d'alcool dont la densité égale 0.8339 à + 12° $^4/_9$ Réaumur (90 pour 100 Tralles), il en mélange 100 centimètres cubes = 83gr.39 avec $\frac{83^{gr}.93}{2}$ = 41gr.27 de l'amidon à essayer ; ce mélange est fait dans un flacon que l'on peut fermer au moyen d'un bouchon. Pendant trois quarts d'heure ou une heure on agite à plusieurs reprises, puis on verse l'alcool sur un filtre sec, et on détermine la densité de ce liquide. Cette densité permet de reconnaître, en consultant une table dressée à cet effet, la quantité d'eau que contient l'amidon depuis 0 jusqu'à 65 pour 100. L'auteur, lui aussi, a indiqué un aréomètre dont on peut se servir à cette occasion et dont l'échelle donne par une simple lecture la quantité d'eau contenue dans l'amidon. L'erreur que l'on peut commettre en suivant ce procédé est d'environ + ou — 0.5 pour 100. Cet aréomètre peut servir pour des amidons de diverses provenances, pommes de terre, froment, maïs.

Faustner (6) a décrit un instrument destiné au dosage volumétrique de l'amidon. Dans cet appareil analogue au hallymètre bien connu, l'amidon provenant du liquide laiteux des pommes de terre se dépose ; la partie graduée permet de lire la hauteur de la couche d'amidon déposée.

Semblable est la disposition, semblable est le but de l'appareil que Bloch (7) a décrit sous

(1) O'Sullivan. *Chem. Soc. J.* [2], t. X, p. 579 ; *Ber. chem. Ges.*, 1872, p. 485 ; *Chem. Centralbl.*, 1872, p. 628 ; *American Chemist*, 1872, t. III, p. 130.

(2) Flückiger. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. V, p. 302.

(3) A Stuttgard, chez J. Maier.

(4) Schœnn. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCV, p. 469 ; *Polyt. Centralbl.*, 1870, p. 1005 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 274.

(5) Scheibler. *Ann. d. Landwirthschaft*, 1869, p. 182 ; *Ber. chem. Ges.*, t. II, p. 170 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1869, p. 473 ; *Deutsche Industriezeitung*, 1869, p. 203 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCII, p. 505 ; *Pol. Centralbll.*, 1869, p. 749 ; *Pol. Notizbl.*, 1869, p. 338.

(6) Faustner. *Arch. d. Pharm.*, t. CLXVII, p. 276 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1864, p. 158.

(7) Bloch. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXI, p. 397 ; *Pol. Centralbl.*, 1873, p. 1486.

le nom de féculomètre. L. Bourdonneau (1) qui l'a essayé en parle comme d'un instrument précieux et donne les indications suivantes au sujet de l'analyse de l'amidon : les causes les plus fréquentes de la constitution défectueuse de l'amidon de pommes de terre sont les suivantes : 1° la fermentation; 2° la dessiccation à trop haute température; 3° la présence de grains de cellulose ou de sable, conséquence d'une mauvaise fabrication; 4° la falsification de l'amidon de pommes de terre avec de la pulpe pulvérisée. Dans les deux premiers cas, l'erreur qui provient de l'emploi du féculomètre n'est pas considérable; elle ne dépasse généralement pas 1 pour 100; mais, dans les deux derniers cas, la différence entre la quantité réelle d'amidon et celle accusée par le féculomètre peut s'élever jusqu'à 3 pour 100 sans que rien indique que l'on ait affaire à un produit falsifié.

L'auteur recommande par conséquent de commencer, lorsqu'on se trouve en face d'une espèce donnée d'amidon de pommes de terre, par l'emploi du procédé suivant, lequel indique si le féculomètre peut être utile, s'il doit être mis de côté ou bien s'il faut recourir à la méthode longue mais certaine de la transformation de l'amidon en sucre de raisin et du dosage de ce dernier par la solution cuprique de Fœhling. On prend de 4 à 5 grammes de l'amidon de pommes de terre, on le répand dans 100 centimètres cubes d'eau environ, et l'on verse une solution concentrée de soude caustique (de 3 à 4 centimètres cubes environ) qui dissout l'amidon. Pur, il donnera une masse incolore transparente; impur, une masse gélatineuse plus ou moins jaune et trouble. Veut-on étudier au microscope la substance étrangère, on mélange la masse avec de l'acide chlorhydrique en léger excès, ce qui la rend liquide, la matière gélatineuse se transformant en amidon soluble. Quand les corps en suspension se sont déposés, ce qui exige du temps, on décante le liquide et l'on rassemble le dépôt. En le considérant au microscope, on trouve généralement du sable et une substance ligneuse, des restes de cellulose, etc., dont la présence est la cause de l'erreur.

Partant de l'hypothèse que la teneur en amidon et en substance sèche s'élève proportionnellement avec la densité de pommes de terre, on a tour à tour indiqué et recommandé de nombreuses méthodes industrielles devant servir à déterminer la densité de ce tubercule. Il existe aussi quelques communications récentes à cet égard. On peut se reporter aussi au Mémoire suivant de C. Mærker sur la fabrication des spiritueux, et lire le chapitre intitulé : *Appareils et méthodes pour l'essai des matières brutes et des produits de la distillation.*

L'auteur (2) du présent travail a eu à plusieurs reprises l'occasion de faire observer que l'hypothèse d'une proportionnalité existant entre la densité des pommes de terre et leur richesse n'est pas toujours exacte; il a constaté ce fait, notamment pour les pommes de terre malades et pour celles qui avaient germé; il l'a constaté, en outre, dans d'autres cas où l'on avait observé des différences s'élevant jusqu'à 5 pour 100.

V. Schultze (3) a essayé la méthode connue qui consiste à déterminer la densité des pommes de terre en les baignant dans une solution de chlorure de sodium. Il a reconnu qu'elle ne méritait aucune confiance, et il a désigné comme la meilleure et la plus exacte celle que l'on réalise en pesant la pomme de terre dans l'air et dans l'eau.

Un procédé de détermination de la densité des pommes de terre, destiné à en indiquer la richesse en amidon, a été décrit par Stohmann (4), et A. Schwarzer (5) a recommandé l'emploi d'une balance facile à manipuler et servant au même usage.

Nous devons ici indiquer d'une façon spéciale un livre très-utile de F.-R. Schertler (6), dans lequel ce sujet est complétement traité. Cet ouvrage est intitulé : *Die Anwendung....*

---

(1) Bondonneau. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIII, p. 172; *Pol. Centralblatt*, 1874, p. 541.

(2) Scheibler. *Sten. Ber. d. Generalversammlungen d. Vereins der Stærke-und Rübenzuckerfabrikanten Deutschlands*, 1869, p. 34; 1873, p, 30 (Compte-rendu stén. des assemblées générales de la Société des fabricants de sucre d'amidon et de betterave allemands).

(3) Schulze. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 86; *Pol. Centralbl.*, 1871, p. 1579.

(4) Stohmann. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 275; *Pol. Notizblatt*, 1869, p. 205.

(5) Schwarzer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 67; *Chem. Centralbl.*, 1872, p. 623.

(6) Schertler. *Wien*, 1873, chez A. Hartleben.

(Emploi de la densité comme moyen de déterminer la valeur des pommes de terre, des céréales et des légumineuses.)

Lindenmeyer (1) a indiqué les quantités de matières étrangères qui se trouvent dans l'amidon commercial. Dans une espèce d'amidon de commerce, il a constaté :

	Desséché à l'air.	Desséché à 100° centigrades.
	—	—
Amidon	78.51	95.57
Sucre	1.60	1.95
Autres éléments solubles	2.03	2.48
Eau	17.86	....
	100.00	100.00

P.-L. Simmonds (2) a produit des communications développées, intéressantes aussi au point de vue de la statistique, relatives aux espèces d'amidon comestibles du commerce : nous sommes obligés d'y renvoyer le lecteur, car on ne peut les résumer.

J. Wiesmer (3) a fait des essais sur l'appréciation de la valeur relative de l'amidon des pommes de terre, de froment et de maïs pour empeser le linge, apprêter les tissus, coller le papier, etc. De ces essais il résulte :

1° Que, à circonstances égales, l'amidon de pommes de terre est le plus facile à transformer en empois ; après lui viennent l'amidon de maïs et celui de froment ;

2° Que la propriété d'empeser, le mode de préparation et la quantité employée étant les mêmes, est plus grande chez l'amidon de maïs que chez l'amidon de froment, et plus grande chez ce dernier que chez l'amidon de pommes de terre ;

3° Que l'amidon de pommes de terre et celui de maïs empèsent d'une manière plus uniforme que l'amidon de froment.

Selon Reimann (4) on emploie l'amidon comme mordant pour le coton sur lequel on veut appliquer les couleurs d'aniline.

Nous avons encore quelques communications et analyses au sujet de la composition des matières brutes dont on se sert pour fabriquer l'amidon.

Nous devons rendre compte ici des unes et des autres.

A. Vogel (5) a analysé deux espèces de pommes de terre provenant de localités différentes. Il s'est attaché spécialement à étudier la distribution de la cendre dans les différents groupes d'éléments, et il a trouvé la composition suivante :

Première espèce.

Eau	77 pour 100.		
Substances sèches	23 —	Amidon	12.1 pour 100.
		Substance ligneuse	6.8 —
		Substance azotée	3.8 —

Deuxième espèce.

Eau	74 pour 100.		
Substances sèches	26 —	Amidon	13.6 pour 100.
		Substance ligneuse	6.6 —
		Substance azotée	4.5 —

(1) Lindenmeyer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIX, p. 131 ; *Pol. Centralbl.*, 1868, p. 1263.

(2) Simmonds. *Dingler's Polytechniches Journal*, t. CCX, p. 217 ; voir aussi *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 537.

(3) Wiesner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 154 ; *Deutsche Industrie Zeitung*, 1868, p. 464.

(4) Reimann. *Færberztg*, 1871, n° 43 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 380.

(5) Vogel. *Buchner's Repertor.*, t. XV, p. 1 ; *Chem. Centralbl.*, 1866, p. 831.

Voici quelle était la quantité de cendres contenue dans les divers éléments :

Première espèce.

Substances sèches......	4.2 pour 100.	Amidon................	0.58	pour 100.
		Substance ligneuse.......	1.57	—
		Substance azotée........	1.95	—

Deuxième espèce.

Substances sèches......	3.9 pour 100.	Amidon................	0.45	pour 100.
		Substance ligneuse.......	1.31	—
		Substance azotée........	2.02	—

Raab (1) a dosé l'amidon et la substance sèche dans soixante-une espèces différentes de pommes de terre.

Nous avons aussi des analyses de froment. A. Muller (2) et Laskowsky (3) ont analysé quelques espèces russes, O. Dempwolf (4) des froments hongrois, A. Houzeau (5) des froments égyptiens.

Fr. Crace-Calvert (6) a dosé les phosphates solubles dans le froment, et H. Ritthausen (7) a notablement élargi nos connaissances sur la nature du gluten de froment.

Nous avons aussi appris beaucoup de choses relatives à la dextrine et à ses réactions. Les unes ont déjà été divulguées par les travaux dont nous avons déjà parlé dans ce Mémoire ; les autres seront brièvement citées.

R. Günsberg (8) a étudié la manière dont la dextrine se comporte en présence de l'albumine, et il a constaté que, en solution aqueuse, la dextrine (préparée soit par la réaction de la diastase, soit par la réaction de l'acide sulfurique sur l'amidon) précipite une solution claire, faiblement acidulée, d'albumine d'œuf en flocons qui se déposent facilement et ne se dissolvent ni dans un excès d'acides, ni dans un excès de dextrine.

Selon L. Bondonneau (9) on obtient de la dextrine pure, c'est-à-dire exempte de sucre, en dissolvant dans l'eau froide la dextrine commerciale préparée par le grillage de l'amidon, en décolorant au moyen d'un peu de charbon animal, en décomposant le sucre par ébullition avec du perchlorure de cuivre et de la lessive de soude pendant une demi-heure, en filtrant après refroidissement, en lavant avec soin et faiblement par l'acide chlorhydrique, puis en précipitant la dextrine par l'alcool. On redissout dans l'eau, on traite par le charbon animal, on précipite encore une fois la dextrine par l'alcool et on renouvelle ces opérations jusqu'à ce que la dextrine brûlée ne laisse plus de cendres. La dextrine blanche ainsi obtenue se dissout complétement dans l'eau froide ; l'iode la colore en rouge foncé (la coloration disparaît quand on chauffe à 40 degrés, mais elle reparaît pendant le refroidissement). Cette dextrine ne contient que tout au plus 0,002 de sucre de raisin formé pendant la dessiccation de la dextrine, car, précédemment, cette dernière substance ne renfermait aucune trace de la première. La dextrine pure ainsi obtenue, ou bien le produit identique que l'on se procure en traitant de la même façon la dextrine provenant du traitement de l'amidon par un acide étendu, ne précipite pas par la solution alcaline de cuivre et ne se colore pas par la lessive de soude. Si la dextrine ordinaire précipite du protoxyde de cuivre d'une solution alcaline de cuivre, et

---

(1) Raab. *Jahrb. f. Pharm.*, 1872, t. XXXVII, p. 204 ; *Chem. Centralbl.*, 1872, p. 424.

(2) Müller. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXII, p. 17.

(3) Laskowsky. *Ann. Chem. Pharm*, t. CXXXV, p. 346 ; *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 1151.

(4) Dempwolf. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXLIX, p. 343 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCII, p. 333 ; *Pol. Centralbl.*, 1869, p. 894 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1869, p. 403.

(5) Houzeau. *Ann. chim. phys.* [4], t. XVIII, p. 365 ; *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 167.

(6) Calvert. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIV, p. 148.

(7) Ritthausen. *Journal für praktische Chemie*, t. LXLI, p. 196 ; t. C, 462 ; *Chem. Centralbl.*, 1867, p. 271.

(8) Günsberg. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 67 ; *Pol. Centralbl.*, 1863, p. 970.

(9) Bondonneau. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXII, p. 489 ; *Pol. Centralbl.*, 1874, p. 541.

est plus ou moins brunie par une dissolution de soude, cela tient uniquement au sucre qu'elle contient :

De ses autres essais, Bondonneau tire les conclusions suivantes :

1° A température élevée, la dextrine en présence d'un gaz inerte chargé d'humidité se transforme en sucre d'amidon; 2° la quantité de ce sucre est d'autant plus considérable que l'amidon employé est plus acide; dans ce cas la transformation se produit aussi plus rapidement.

O. Ficinus (1) a décrit un procédé de préparation rapide de la dextrine au moyen de l'amidon de pommes de terre par l'acide oxalique.

R. Forster (2) a analysé six espèces différentes de dextrines que l'on trouve dans le commerce, et il a montré que la composition est très-variable. Le tableau suivant contient les résultats; pour les méthodes employées, nous renvoyons au Mémoire original.

	I — Dextrine 1re qualité, de Langensalza	II — Amidon sombre bruni	III — Dextrine brune	IV — Gommeline	V — Ancienne dextrine	VI — Amidon clair brulé
Dextrine........	72.45	70.43	63.60	59.71	49.78	5.34
Sucre...........	8.77	1.92	7.67	5.76	1.42	0.24
Partie insoluble..	13.14	19.97	14.51	20.64	30.80	86.47
Eau.............	5.64	7.68	14.23	13.89	18.00	7.95
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Considérons maintenant les progrès de la fabrication de l'amidon. Nous commencerons par faire remarquer que ces progrès, pendant les dix dernières années écoulées, se sont bornés en général, d'une part, au perfectionnement des appareils et des machines; d'autre part, à une augmentation du rendement des diverses matières premières en amidon, à l'amélioration de la qualité du produit et à l'obtention de produits secondaires utilisables.

Pour ce qui concerne les progrès relatifs aux appareils ou aux machines usités dans la branche d'industrie en question, nous devons malheureusement renoncer à les décrire et nous contenter d'indiquer à nos lecteurs quelques précieuses monographies et descriptions de fabriques généralement accompagnées d'excellents dessins. Les unes et les autres font connaître l'état actuelde l'industrie. Nous rattacherons aux renseignements bibliographiques y afférents quelques détails relatifs aux méthodes de travail, aux produits secondaires, etc.

R. Schmidt (3) a décrit une machine construite par W. Jolitz, en France, pour la fabrication de l'amidon de pommes de terre.

Un procédé de fabrication perfectionné par Le Maiche augmenterait, selon les *Mondes* (4), le rendement en amidon et serait usité dans une fabrique d'amidon de Luroy (département de la Haute-Saône). Le perfectionnement consiste en un nouveau procédé de tamisage de la poudre d'amidon impure obtenue par la méthode ordinaire. Que l'on reçoive l'amidon sur un crible dont les mailles soient assez étroites pour que les granules ne puissent pas le traverser,

(1) Ficinus. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 375 ; *Pol. Centralbl.*, 1871, p. 926 et 1391 ; *Pol. Notizbl.*, 1871, p. 351 ; *Deutsche Industrie Zeitung*, 1871, p. 308.

(2) Forster. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 133 ; *Pol. Centralbl.*, 1868, p. 1653 ; *Chem. Centralbl.*, 1869, p. 109.

(3) Schmidt. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 116.

(4) Moigno. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIV, p. 377 ; t. CLXXXV, p. 247 ; *Pol. Centralbl.*, 1867, p. 814 et 1519 ; *Pol. Notizbl.*, 1867, p. 268 ; *Deutsche Industriezeitung*, 1867, p. 225 et 336.

et que, au lieu de faire couler sur la toile de l'eau contenant l'amidon à purifier, on plonge dans l'eau le crible chargé de ce produit, en imprimant à ce crible des mouvements convenables, l'eau chargée des granules d'amidon s'échappe par en haut et entraîne ces derniers avec elles, tandis que les substances étrangères restent sur le crible.

A la Société polytechnique de Leipzig, M. H.-W. Wünschmann (1) a fait sur la fabrication de l'amidon de froment une conférence très-détaillée, qui forme une excellente monographie du sujet et qui se trouve dans le journal de ladite Société.

D'autre part, M. Blumenwitz (2) a donné une excellente description très-développée de la fabrication de l'amidon.

On doit à un Mémoire de Gintl (3) de nombreuses et estimables communications sur cette même fabrication et sur l'utilisation des produits secondaires.

Chandelon (4) et J. Laurent (5) ont rendu compte de la manière de préparer l'amidon de riz en employant la lessive de soude pour rendre le gluten soluble et le récupérer.

La préparation du sago de pommes de terre a été décrite par C. Siemens (6) à Hohenheim.

C. Thiel (7) a rendu compte des appareils employés pour la fabrication de l'amidon et des produits de cette industrie à l'Exposition de Paris en 1867; J. Wiesner (8) a décrit les espèces d'amidon qui se trouvàient dans la division autrichienne de cette Exposition. Cette description présente un grand intérêt, au point de vue de la connaissance des marchandises.

Une brochure de Alb. Fesca (9), de Berlin, écrite pour l'ouverture de la première réunion générale de la Société des fabricants d'amidon allemands, contient des matériaux précieux pour l'histoire des progrès de l'industrie qui nous occupe.

Le journal *Deutsche Industrie Zeitung* (10) contient des notices relatives à la disposition d'étuves pour l'amidon et à des turbines.

Les pommes de terre, le froment, le riz et le maïs sont les matières employées de préférence pour la fabrication de l'amidon en Europe, surtout en Allemagne. Les progrès, dont quelques-uns sont très-considérables, qui ont été faits dans la préparation de ces substances, dont quelques-unes sont très-précieuses, méritent d'être reproduits brièvement ici.

La fabrication de l'amidon de pommes de terre se fait quelquefois dans des établissements importants sur une grande échelle, parfois aussi elle constitue une industrie agricole. Les grandes usines sont situées principalement le long des grands cours d'eau qui permettent de rassembler les pommes de terre en un point d'une manière facile et économique. Des fabriques de cette espèce se trouvent en Hollande, sur le Rhin supérieur et sur le Rhin moyen, dans la contrée de Brandenburg, sur le Havel, etc. Dans ces grands établissements, on s'attache principalement à séparer l'amidon de la matière brute et l'on jette les détritus dans les cours d'eau comme des produits sans valeur.

La préparation de l'amidon à titre d'industrie agricole doit fournir, outre l'amidon, des aliments pour le bétail et des engrais. L'agriculteur était depuis longtemps en état de se livrer à cette fabrication et de la traiter en grand au moyen des dispositions les plus simples. Il y trouvait un bénéfice même lorsqu'il n'obtenait qu'un faible rendement en amidon, parce que les résidus constituaient un aliment précieux pour le bétail, et parce que les eaux ayant servi à la préparation, riches en acide phosphorique, en azote et en potasse, étaient employées pour l'arrosage des prairies et permettaient d'obtenir d'abondantes récoltes de fourrages.

---

(1) Wünschmann. *Blætter f. Gewerbe, Techuik und Industrie*, 1869, p. 129.

(2) Blumenwitz. *Uhland's Maschinenconstructeur*, 1874, p. 173.

(3) Gintl. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIV, p. 221.

(4) Chandelon. *Moniteur scientifique*, 1864, p. 1149.

(5) Laurent. *Moniteur scientifique*, t. XI, p. 69.

(6) Siemens. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 232.

(7) Thiel. *Der Culturingenieur*, 1868. p. 181; *Zeitschrift für die landwirthschapftt. Vereine in Hessen*, 1868, p. 154.

(8) Wiesner. *Berichte über die Weltausstellung in Paris*, *Wien*, 1868, livraison 7, p. 17.

(9) Fesca. Berlin, 1867, chez l'auteur; en extrait dans le *Wochenschr. zu den Preuss. Ann. d. Landwirthsch.*, 1867, n° 48; *Pol. Centralbl.*, 1868, p. 696; *Pol. Notizbl.*, 1868, p. 97

(10) Année 1868, p. 282 et 307.

Toutefois l'ancien mode de fabrication cessa de plus d'être productif au fur et à mesure que les grandes usines se perfectionnèrent et furent en état de préparer l'amidon à meilleur marché. L'agriculteur fut alors forcé de chercher à obtenir de ses pommes de terre un plus fort rendement en amidon, tout en retirant les mêmes avantages des résidus. Il se vit contraint de recourir à de meilleurs appareils et à des méthodes perfectionnées pour opérer d'une manière plus rationnelle dans ces deux directions. A Fesca, de Berlin, qui a rendu de grands services pour la fabrication de l'amidon, revient le mérite d'avoir contribué au progrès de cette industrie agricole. On peut voir dans la brochure que nous avons citée qu'il a construit des râpes à pommes de terre plus puissantes, et qu'il s'est attaché, en outre, à obtenir les matières azotées (albumine) de l'eau de lavage pour engraisser les bestiaux. Les appareils imaginés par Fesca et les recommandations qu'il a données sont employés d'une manière assez générale avec grand succès.

L'amidon de froment (1), qui était surtout recherché pour l'empesage du linge fin, paraît avoir été de plus en plus remplacé par l'amidon de riz qui coûte moins cher et qui est plus propre à cet emploi. 100 livres d'amidon de riz produisent le même résultat que 115 d'amidon de froment; en outre, on assure que les étoffes apprêtées avec l'amidon de riz ne se collent pas sur les cylindres desséchants, comme cela arrive si fréquemment avec l'emploi de l'amidon de froment.

La fabrication de l'amidon de riz a fait des progrès considérables dans le cours de ces dernières années, et elle le doit surtout à ce que l'on peut facilement tirer parti des déchets de riz, surtout depuis que l'on a appris à désagréger les grains et à dissoudre le gluten en les faisant gonfler et en les traitant par une lessive de soude caustique faible.

Lorsqu'on prépare l'amidon au moyen du maïs, ce qui ne peut être profitable que dans l'Europe méridionale, pays où l'on cultive cette plante, on rencontre deux grandes difficultés : d'abord la grande quantité de graisse que contiennent les grains, puis cette circonstance que les éléments de cellulose de l'enveloppe ne peuvent être que très-difficilement séparés.

La désagrégation des grains de maïs, d'après une communication orale faite à l'auteur par M. Fesca, se produit par une fermentation que l'on provoque en faisant gonfler le maïs dans de l'eau à 50 degrés, et que l'on entretient en renouvelant fréquemment cette eau. C'est là le meilleur procédé. L'enveloppe des grains se ramollit à tel point qu'il suffit de les moudre entre plusieurs paires de cylindres pour pouvoir entraîner l'amidon par le lavage. Le maïs de Virginie est, dit-on, le plus facile à travailler. Il constitue la principale source de production de l'amidon en Amérique.

Les progrès les plus importants dans l'ensemble de la fabrication de l'amidon sont presque exclusivement de nature mécanique; ils ont pour objet l'accélération du travail et l'économie du temps; ils consistent principalement dans l'introduction des turbines et dans un procédé plus rationnel de dessiccation de l'amidon.

Le travail au moyen des turbines a été adopté, pour la première fois, en France et en Allemagne, il y a une cinquantaine d'années, et il a été perfectionné par l'introduction des centrifuges dont le modèle est dû à M. Fesca. Les anciennes turbines françaises avaient des pivots fixes, elles recevaient le mouvement d'en haut; Fesca, au contraire, a construit des turbines libres à la partie supérieure et reposant sur des pivots élastiques mobiles. Il y a surtout un appareil de ce genre qui est employé dans beaucoup d'usines sous le nom de *turbine* à raffiner l'amidon; cet appareil permet d'opérer sur l'amidon en bouillie, d'enlever une grande partie de l'eau, et il présente, en outre, cet avantage qu'il sépare de l'amidon en cours de fabrication, et déjà soigneusement lavé, une certaine quantité d'un produit gris sombre qui, par les autres méthodes de fabrication, serait resté dans le produit.

Fesca a récemment ajouté à ses turbines, en vue de les faire fonctionner d'une manière plus uniforme, un régulateur; de sorte qu'avec ces nouveaux appareils on peut essorer et dessécher des matières moins liquides tels que « l'amidon vert » compact.

(1) *Comptes-rendus du Congrès des fabricants d'amidon allemands*, 1870, p. 40.

La dessiccation de l'amidon obtenu avait lieu autrefois sous l'influence de la chaleur sur des cadres recouverts de toile, ce qui a lieu encore aujourd'ui dans les petites fabriques et exige beaucoup de main-d'œuvre. On a recours aujourd'hui à un système automatique et continu.

L'amidon aussi desséché que possible dans la turbine est versé sous forme de fragments irréguliers au moyen d'un élévateur à godets sur un crible plat, circulaire, situé à une certaine hauteur et sur lequel se promène une brosse animée d'un mouvement de rotation, qui chasse l'amidon à travers les mailles du crible. De là il tombe en couche uniforme sous une toile sans fin tendue sur deux cylindres. Il y a tout un système de ces toiles sans fin disposées horizontalement à petite distances les unes au-dessus des autres, de telle sorte que les particules d'amidon tombent d'une toile supérieure sur la toile immédiatement inférieure. Ces toiles n'ont qu'une vitesse de propagation très-faible; elles glissent sur des surfaces métalliques chauffées à la vapeur en entraînant l'amidon. Un fort courant d'air entretenu dans le local où est situé l'appareil détermine l'évaporation de l'eau si rapidement et à si basse température que la production de l'empois devient impossible. De la toile inférieure, l'amidon desséché est conduit par un élévateur sous une meule qui le moud et de là dans une bluterie cylindrique. Si l'on a recours à ces dernières opérations, c'est surtout parce que l'amidon desséché comme il vient d'être dit prend généralement une couleur faiblement jaunâtre qui disparaît par la mouture. Cette nuance jaunâtre est d'autant plus faible que l'amidon contient moins d'eau; c'est pourquoi l'on commence par dessécher l'amidon autant que possible dans la turbine, précaution qui est, du reste, importante, quel que soit le mode de dessiccation ultérieure employé.

Desséchés à 110 centimètres cubes, les résidus de la fabrication de l'amidon de pomme de terre qui, comme on l'à déjà fait observer, possèdent une grande valeur comme nourriture pour le bétail, ont présenté, suivant une analyse fait à la station agricole d'Iéna, la composition suivante (1) :

Cendres	4.7	pour 100.
Fibres ligneuses	4.0	—
Substances exemptes d'azote	60.0	—
Substances azotées	8.2	—
Eau ne se dégageant pas à 110° centigrades	23.1	—
	100.0	pour 100.

En tenant compte de la perte d'eau qui a lieu à 110 centimètres cubes et qui est de 85 pour 100, la composition peut s'exprimer comme il suit :

Eau	88.5	pour 100.
Cendres	0.7	—
Fibres ligneuses	0.6	—
Albumine	1.2	—
Hydrate de carbone	9.0	—
	100.0	pour 100.

La cendre se composait principalement de sels de potasse facilement solubles et de phosphate de chaux.

Les résultats d'une analyse des résidus d'une fabrique d'amidon de pomme de terre ont été publiés aussi par Fittbogen (2).

Ces résidus (3) sont généralement donnés aux animaux soit à l'état brut, soit après cuisson à la vapeur; cependant on s'est efforcé de leur trouver aussi d'autres applications et d'en tirer parti pour la fabrication du papier, par exemple (4).

On a jusqu'à ce jour cherché à employer le gluten, produit secondaire de la fabrication d'amidon de froment, en le donnant comme aliment aux hommes (pain de gluten) ou aux

(1) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1868, p. 496.

(2) Fittbogen. *Ann. d. Landwirthsch.*, 1872, t. XII, p. 290.

(3) *Comptes-rendus du Congrès des fabricants d'amidon allemands*, 1873, p. 26.

(4) *Comptes-rendus du Congrès des fabricants d'amidon allemands*, 1873, 39.

animaux. Selon Guilt (1), on l'emploie depuis peu sous le nom de *lucine* dans l'impression sur étoffes pour remplacer l'albumine.

H. Vohl (2) a analysé l'eau qui s'écoule des fabriques d'amidon de froment, eau qui a si souvent occasionné des plaintes de la part des voisins et qui a été même la cause de la fermeture de certaines fabriques. Il y a trouvé, outre l'ammoniaque, les bases volatiles connues sous les noms de *éthylamine*, *triéthylamine* et *propylamine*, plus : l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérianique, l'acide caproïque, l'acide benzoïque, l'acide lactique, l'acide succinique, l'acide oxalique, ainsi que de faibles quantités d'acide formique. Elle contenait, en outre, de la leucine (pas de tyrosine), du gluten en putréfaction et devenu soluble, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique, etc., ainsi que des alcalis et des terres alcalines.

Pour éliminer la mauvaise odeur de cette eau et pour empêcher la décomposition ultérieure du gluten, l'auteur l'a mélangée avec du lait de chaux en excès; il s'est produit un précipité se déposant rapidement, tandis que l'eau claire surnageant perdait ses propriétés fâcheuses et pouvait être dérivée sans désagréments. 1,000 litres de cette eau de fabrique ont donné 4 grammes de précipité de chaux desséché à l'air, et contenant 11.7 pour 100 d'acide phosphorique et 0.46 pour 100 d'azote.

Ferd. Fischer (3) a publié un Mémoire développé, riche en détails intéressants sur l'empoisonnement des cours d'eau par les déchets de l'industrie et les détritus des villes et sur les moyens de le combattre; il n'a pas oublié les eaux des fabriques d'amidon. Nous devons aussi renvoyer à un livre du même auteur (4) publié récemment sous ce titre : *De l'utilisation des détritus des villes et de l'industrie* (*Die Verwerthung der stædtishen-und industrie-Abfallstoffe.*

G. Bouchardat (5) a recherché les alcools contenus dans les eaux de lavage acides des fabriques d'amidon.

Il nous reste à mentionner l'emploi le plus important qu'ait reçu l'amidon, et qui consiste dans la fabrication du sucre d'amidon ou de raisin et du sirop d'amidon. Cette industrie a pris un essor extraordinaire au fur et à mesure que le sucre d'amidon a été utilisé pour la *gallisation* et la *petiotisation* des vins, dans la fabrication de la bière, etc., au lieu du sucre de malt. Nous devons aussi renoncer à décrire avec détails la fabrication de ce sucre, et nous le pouvons d'autant plus aisément qu'un grand nombre des perfectionnements apportés à cette branche d'industrie, et notamment les méthodes de cuisson et d'évaporation des liquides, ainsi que leur décoloration par le noir animal ont été empruntés aux procédés opératoires des fabriques de sucre de betterave qui seront décrits dans un autre rapport. Il suffit de mentionner ici les données bibliographiques les plus importantes concernant les procédés les plus récents de la préparation industrielle du sucre de raisin en grand.

Fr. Anthon (6) a décrit une méthode de préparation du sucre d'amidon cristallin.

A. Maubré (7) a fait breveter un procédé de fabrication du sucre d'amidon, qui consiste à chauffer l'amidon sous une haute pression (6 atmosphères) avec de l'acide sulfurique étendu. D'autres procédés plus ou moins nouveaux et originaux ont été brevetés aux noms de Marguerite (8) pour la France, et de E. Gibon pour l'Angleterre, L. Dusart et C. Bardy (9) pour l'Angleterre.

---

(1) Gintl. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIV, p. 225.

(2) Vohl. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 325.

(3) Fischer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXI, p. 200; *Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie*, 1874, p. 560.

(4) Même auteur. Leipzig, 1875, chez Quandt et Handel.

(5) Bouchardat. *Comptes-rendus*, t. LXXVIII, p. 1145.

(6) Anthon. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVIII, p. 456; *Pol. Centralbl.*, 1863, p. 1181; *Pol. Notizbl.*, 1863, p. 154; *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 144.

(7) Maubré. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXV, p. 309; *Pol. Centralbl.*, 1865, p. 544; *Pol. Notizbl.*, 1865, p. 327.

(8) Margueritte. *Ber. chem. Ges.*, 1873, p. 89.

(9) Gibon, Dusart, Bardy. *Ber. chem. Ges.*, 1873, p. 205.

C. Krœtke (1) a publié une description très-détaillée de la fabrication du sirop d'amidon, du sucre d'amidon et de la *couleur de bière*; il a cité les appareils en usage.

Il faut tout particulièrement recommander ici l'ouvrage très-détaillé de Ladislaus von Wagner (2) sous le titre : *Handbuch der Stærke-Fabrikation* (Manuel de la fabrication de l'amidon); cet ouvrage traite aussi des industries connues, telles que la préparation du sirop de dextrine et la fabrication du sucre d'amidon. A cet ouvrage se trouve annexé un atlas renfermant 11 planches contenant 128 figures.

Pour la préparation de la *couleur de sucre*, on consultera Ed. Assmuss (3) et Th. Sherlock (4).

Relativement à l'amidon à l'Exposition universelle de Vienne, voir aussi C.-E. Thiel, aliments et condiments, produits de l'industrie, section farine et produits fabriqués avec la farine, par J.-J. Van den Wyngaert et C.-E. Thiel III; les espèces d'amidon, dans le Rapport officiel de la Commission centrale du royaume allemand, tome I, fascicule 3.

Acide acétique.

Par M. le docteur Gustave Kræmer, à Berlin.

La préparation de l'acide acétique, un des plus anciens produits que l'industrie ait empruntés au domaine de la chimie organique, n'a guère reçu de modification essentielle pendant les dix dernières années qui viennent de s'écouler. C'est toujours la transformation de liquides alcooliques par oxydation ou la distillation sèche du bois qui nous fournissent exclusivement du vinaigre ou de l'acide acétique. La fabrication de ce produit n'a notablement gagné qu'en étendue, et ce résultat doit être attribué tout particulièrement au développement qu'ont pris, dans ces dernières années, les diverses branches d'industrie dont les opérations consomment l'acide acétique ou ses sels.

Dans l'impression sur coton, qui certainement est celle où l'on emploie les quantités les plus considérables d'acide acétique (je me borne à rappeler les mordants à l'albumine et au fer), l'introduction de l'alizarine artificielle a donné un nouvel essor à la consommation de l'acide acétique. On a l'habitude d'ajouter à la masse colorante de l'acide acétique glacial ou de l'acide acétique concentré, pour maintenir la matière colorante en solution, jusqu'au moment où l'on passe l'étoffe à la vapeur.

Nombreux aussi les emplois de l'acide acétique et de ses sels dans la fabrication des couleurs d'aniline. Dans la préparation du bleu de phényle, on ajoute de l'acétate de soude à la masse liquéfiée; le vert de méthyle ne se conservant pas en solutions neutres, on obvie à cet inconvénient en acidulant ces solutions au moyen de l'acide acétique; enfin, on ne réalise économiquement la transformation de la méthylaniline en violet, par oxydation, qu'en y ajoutant de l'acide acétique glacial ou de l'acide acétique qui, dans ce cas, empêche la trop grande évaporation de la méthylaniline.

L'acide acétique et ses sels forment aussi, dans la teinture, un important article de consommation journalière. Dans les cas nombreux où les cuves doivent être tenues acides ou le deviennent par suite de leur mode de préparation, on échange l'acide minéral contre l'acide acétique, par addition d'acétate de soude, de manière à empêcher l'étoffe de devenir friable.

D'autre part, les quantités employées par la pharmacie et par la photographie ne sont pas sans importance, mais c'est surtout pour le chimiste que l'acide acétique est une ressource indispensable dans un grand nombre d'opérations, surtout de chimie analytique. Depuis que l'on a reconnu qu'il possède à un haut degré la propriété de dissoudre les hydrocarbures, son

---

(1) Krœtke. *Vierteljahrsschr. f. techn. Chem.*, 1870, p. 449; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 139; t. CCIV, p. 243; *Pol. Centralbl.*, 1870, p. 1689; 1872, p. 881; *Pol. Notizbl.*, 1871, p. 81; *Chem. Centralbl.*, 1871, p. 183.

(2) V. Wagner. *Weimar*. 1876, chez B.-Fr. Voigt.

(3) Assmuss. *Die Fabrikation der Zukercouleur*, etc. Berlin, 1866, chez J. Springer.

(4) Sherlock. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXV, p. 236; *Pol. Centralbl.*, 1867, p. 1215.

emploi a considérablement augmenté pour l'exécution de recherches dans le domaine de la chimie organique et dans les industries fondées sur ces recherches. Le dosage très-important de l'anthracène réellement contenu dans l'anthracène commercial est basé, par exemple, sur la transformation de l'hydrocarbure en anthraquinone; à cet effet, on oxyde l'hydrocarbure préalablement dissous dans l'acide acétique glacial.

Si, enfin, on considère que la consommation, de plus en plus grande, de l'acide acétique pour les préparations culinaires augmente avec le bien-être général, on comprend pourquoi la fabrication de tous les produits qui relèvent de l'acide acétique a pris le grand développement qui s'est manifesté dans les dix dernières années. En réalité, les fabriques appartenant à cette branche d'industrie augmentent tous les jours d'importance et d'étendue. Les chambres à acide acétique, étroites, mal ventilées, malpropres, où de petits industriels se livraient à des opérations purement empiriques, se sont transformées en fabriques, exploitées sur une grande échelle, pourvues de toutes les ressources de la science et de l'industrie; les petites distilleries de bois, fonctionnant avec une ou deux cornues et éparses çà et là, ont dû céder la place à de puissants établissements, qui tous les jours apportent à leurs nombreuses cornues des forêts entières, alimentent leurs hauts-fourneaux avec les charbons de bois qu'ils en retirent et vendent le vinaigre de bois, ainsi que l'esprit de bois, à un grand nombre des fabriques que nous venons de nommer.

C'est ici le lieu de nous demander si, au point de vue des bénéfices, la préparation de l'acide acétique au moyen de l'esprit de bois pourra soutenir longtemps la concurrence avec le procédé qui a recours au vinaigre d'alcool.

Si l'on se propose simplement de dédoubler la molécule d'amidon ou de sucre en alcool et en acide carbonique et l'oxydation de l'alcool, suivie d'une transformation presque complète de cet alcool en vinaigre dans les tonneaux de fabrication, oxydation qui est presque théorique, on peut se demander pourquoi l'on soumet la molécule de cellulose du bois, qui exige la même force productrice, à des opérations aussi complexes que la distillation sèche, dans laquelle la plus grande partie du carbone se sépare sous forme de charbon ou de goudron, dont on peut difficilement tirer parti. Du reste, la cellulose est moins chère que le sucre, et la préparation du vinaigre de bois est, dans presque tous les cas, un but secondaire, tandis que le charbon et, depuis peu, l'esprit de bois sont les produits que l'on a particulièrement en vue.

Quoi qu'il en soit, la quantité de vinaigre de bois récoltée constitue un facteur très-important au point de vue du rendement pécuniaire, et quand la provision de bois nécessaire pour ces opérations aura été brûlée, quand surtout l'impôt sur l'alcool, qui pèse si lourdement sur la fabrication de l'acide acétique, aura été supprimé, il n'est pas douteux que l'acide acétique provenant de l'alcool n'occupe le premier rang. Car, au point de vue de la qualité, cet acide est bien préférable à celui qu'on retire du bois. Tandis que ce dernier contient la série des acides gras homologues jusqu'à l'acide cuproïque, on peut regarder le produit d'oxydation de l'alcool contenant même des produits de mauvais goût à peu près comme de l'acide acétique pur étendu.

De l'acide isobutylique pur, par exemple, d'après les essais de l'auteur, traverse sans altération un tonneau à fabrication du vinaigre; quant à l'alcool amylique, il ne peut s'oxyder, parce qu'il n'est pas assez soluble dans l'eau pour fournir un mélange que l'on puisse faire servir à des essais de ce genre. Le Mémoire que O. Ficinus (1) a récemment publié sur ce sujet doit donc être considéré comme s'appuyant sur des observations inexactes.

La préparation du vinaigre de bois devant être traitée en détail à l'article *Sur la distillation du bois*, nous nous bornerons ici à considérer brièvement la fabrication du vinaigre d'alcool.

Les améliorations proposées ou introduites dans ce domaine méritent à peine d'être nommées et n'ont offert à la pratique qu'un petit nombre d'avantages sensibles. On le sait, le *processus* de la formation de l'acide acétique, ce que l'on appelle la *fermentation acétique*, est

---

(1) Ficinus. *Centralblatt*, 1873, p. 764.

encore le sujet d'une vive controverse. La théorie de Pasteur peut se résumer brièvement : la formation de l'acide acétique est un phénomène de fermentation provoqué par le champignon *mycoderma aceti*; Liebig, dans son célèbre Mémoire (1) *Sur la fermentation et l'origine de la force musculaire*, a envisagé la transformation de l'alcool en vinaigre comme un simple phénomène d'oxydation; ces deux opinions ont leurs partisans. Les chimistes ont recommandé des procédés différents, selon qu'ils se sont placés à l'un ou à l'autre de ces points de vue.

Artus (2) conseille d'introduire dans les tonneaux à vinaigre du charbon de bois qui a été imbibé d'une solution de chlorure de platine, puis calciné. Singer a construit un nouveau générateur de vinaigre, qui a été décrit par Reimann (3). Ce qu'il faut en penser, nous l'apprenons par les objections de Thiel (4). Cet appareil, bien que breveté en divers pays, n'est pas construit de manière à répondre aux espérances que l'on avait fondées sur lui. Ni l'accès de l'air ni la surface d'oxydation ne sont suffisants pour la quantité d'alcool que l'auteur indique. Quand on considère de plus près cette construction, on arrive à conclure, en effet, que Singer n'a jamais opéré avec son appareil ou que son calcul de la quantité d'alcool oxydée en un laps de temps donné repose sur des suppositions tout à fait fausses.

Parmi les innovations qui ont été inspirées par les idées de Liebig, nous citerons encore, sans parler du conseil que donne Widemann (5) d'opérer l'oxydation au moyen de l'ozone, le procédé que Nedle et Duyk (6) ont fait breveter et qui consiste à oxyder des extraits de betteraves fermentés, au moyen de l'air comprimé et agité.

Un partisan de Pasteur enfin, Breton-Laugier (7), a modifié le procédé, usuel en France, de la préparation du vinaigre de vin en semant, à la surface de vin contenu dans des tonneaux ouverts de 125 litres environ, des cellules de champignon du vinaigre, ce qui permet d'opérer avec une rapidité bien plus grande.

On le voit, ce que les dix dernières années nous ont fourni en fait d'améliorations n'est guère sorti du cadre de l'expérimentation, et les fabricants de vinaigre qui sont certains d'obtenir un bon résultat par leurs procédés habituels ne se laisseront pas facilement déterminer, par des conseils de ce genre, à introduire des changements dans leurs procédés. Un générateur de vinaigre bien construit, tel que Schützenbach l'a proposé, sauf quelques modifications sans importance, rend des services extraordinaires. En se représentant que la transformation de l'alcool en vinaigre n'est qu'une oxydation, on arrive bientôt à reconnaître les points où le procédé ordinaire a encore besoin de certaines améliorations.

Pour bien conduire la fabrication du vinaigre, il faut :

1° Diviser également, aussi finement que possible, le liquide à transformer en vinaigre, tout en maintenant un afflux d'air suffisant, ni trop grand ni trop faible;

2° Déterminer la quantité de liquide à transformer en vinaigre nécessaire pour un générateur déterminé à une température extérieure donnée;

3° Éviter toute addition qui pourrait troubler ledit liquide; maintenir pur aussi, autant que possible, l'alcool employé.

Pour ce qui concerne le premier point, on ne doit pas oublier que l'alcool transformé en vinaigre n'est pas le terme de l'oxydation, mais qu'en présence d'un grand excès d'air et à une température élevée, comme celle qui s'établit ordinairement en ce cas dans les tonneaux, l'acide acétique subit une oxydation ultérieure qui le transforme en acide carbonique. D'autre part, la température plus élevée provoque une évaporation plus considérable.

(1) Liebig. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 137.
(2) Artus. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 158.
(3) Reimann. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 314.
(4) Thiess. *Hessisches Gewerbeblatt*, 1870, p. 161; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 504.
(5) Widemann. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 577.
(6) Nedle et Duyk. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 488.
(7) Breton-Laugier. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 67.

Comme il se forme, selon Pfund (1), des quantités considérables d'aldéhyde, lorsqu'il n'y a pas assez d'air pour le liquide à transformer en vinaigre, il est nécessaire, avant tout, de régler exactement les quantités d'air qui entrent dans l'appareil et, ce faisant, ce qui se comprend de soi-même, de tenir compte des influences extérieures. La manière la plus certaine d'atteindre ce but consiste à entraîner l'air employé dans un canal muni d'une disposition qui permette d'en régler la sortie et de se servir, à cet effet, d'une cheminée qui tire bien, comme une cheminée de chaudière à vapeur ou, s'il y a lieu, d'un ventilateur. Le procédé ordinaire, de beaucoup le plus usité, est celui-ci : introduire l'air de bas en haut dans le générateur, de telle sorte que le vinaigre et l'air se rencontrent dans une direction opposée. L'air, dans ce cas, pénètre par des ouvertures mobiles et, à sa sortie, traverse une sorte de chapiteau tubulaire qui le conduit à la cheminée.

D'après le procédé de la fabrique de vinaigre de Riemerschmidt, que Liebig a mentionnée avec éloge dans son Mémoire cité plus haut, on conduit aussi l'air dans les générateurs de haut en bas, et l'on aspire par en bas l'air ayant servi, au moyen d'une cheminée qui tire bien. L'avantage de cette dernière méthode est évident. L'acide acétique et l'air se rencontrent; l'air sortant est en contact avec le vinaigre terminé et ne peut entraîner que de ce dernier, tandis que dans l'ancien procédé l'air qui a servi rencontre le liquide à transformer et peut se charger ainsi d'alcool beaucoup plus volatil : c'est ce qui a lieu en effet.

L'air qui s'échappe étant la cause absolument inévitable de la perte qui a lieu dans la fermentation acétique, il est évident que, dans ce dernier cas, cette perte doit être plus grande. Ajoutez que le courant d'air est plus difficile à régler quand l'air s'échappe par en haut, car, dans ce cas, pour des motifs faciles à comprendre, la jointure avec la cheminée ne peut être absolument hermétique. On a fait une objection au nouveau procédé : quand du liquide à transformer en vinaigre parvient dans les couches inférieures du générateur, ce liquide n'est pas en contact avec de l'air pur contenant assez d'oxygène pour l'oxydation. Cette objection n'est pas fondée, car l'air n'est jamais complétement désoxygéné quand il sort de l'appareil; mais, autant que l'on peut en juger d'après tout ce que l'on sait sur ce sujet, il retient toujours environ 10 pour 100 d'oxygène. Le seul obstacle que rencontre le procédé est de nature locale. Ordinairement, les fabriques de vinaigre ne disposent pas d'un tirage suffisant. On n'a que des cheminées de briques ou de tubes de verre qui cessent de fonctionner sous l'influence des moindres perturbations atmosphériques, car la différence de température est trop faible pour entretenir le tirage; souvent aussi la différence de longueur des deux chambres à air est trop faible pour qu'elles puissent faire siphon et produire le même effet.

Le volume d'air introduit doit aussi être dans un certain rapport avec la quantité de liquide à transformer en vinaigre, et, comme cette quantité dépend de la grandeur de la surface que le générateur peut offrir au liquide, il faudra adapter au générateur, et naturellement aussi à la température variable de l'atmosphère extérieure, les ouvertures à travers lesquelles l'air entre et sort. Comme l'air afflue continuellement, il faut apporter la plus grande attention à distribuer le liquide aussi uniformément que possible. La meilleure manière d'obtenir ce résultat est de recourir à une disposition analogue à celle des tours à coke de Gay-Lussac.

Voici un système qui a bien fonctionné dans la fabrique que je dirige. Ce système est, dans son ensemble, le même que celui qui a été indiqué par Pfund dans le Mémoire cité plus haut : Le réservoir qui reçoit pour vingt-quatre heures le liquide à transformer en vinaigre alimente, par l'intermédiaire d'un tube de verre muni d'un tube de caoutchouc et d'une pince mobile, un petit appareil connu sous le nom de *tonnelet à siphon*, dont l'écoulement alimente d'une façon intermittente une roue hydraulique de Segner. Cette roue, par de nombreuses ouvertures, répand le liquide sur un plancher troué dont la face tournée du côté de l'intérieur du générateur porte des chevilles de bois posées par en bas. On réalise, grâce à cette disposition, une distribution excessivement régulière, qui permet de déterminer bientôt le maximum des services que peut rendre un générateur.

La quantité de liquide à introduire, toutes conditions égales d'ailleurs, dépend du volume

---

(1) Pfund. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXI, p. 280 et 307.

que prend la substance sur laquelle on répand le liquide, de la surface de cette substance, ainsi que de la concentration du liquide. La force du vinaigre que l'on se propose d'obtenir est, en effet, loin d'être indifférente : 10 pour 100 est à peu près le maximum que l'on puisse atteindre; d'autre part, si la concentration du vinaigre est inférieure à 5 pour 100, les conditions du travail ne sont pas avantageuses. On peut donc admettre que le vinaigre à 6 ou 8 pour 100 est le plus facile à obtenir; pour arriver à une plus grande concentration, il faut travailler plus lentement ou subir de grandes pertes d'alcool. Il faut, à ce sujet, considérer que si la perte inévitable produite par l'évaporation ne compense pas les avantages d'une plus grande activité, il est avantageux de ne pas laisser la température, dans l'intérieur du générateur, dépasser un certain maximum. Ce maximum est situé entre 36 et 40° centigrades pour les générateurs à courant d'air descendant.

De ce que nous avons dit il résulte que le maximum de rendement que puisse fournir un générateur dépend en même temps de la température extérieure. A l'époque de l'année relativement la plus favorable, au printemps et à l'automne, 1 mètre cube de bons copeaux de hêtre permettra de mettre en œuvre, toutes les vingt-quatre heures, de 200 à 250 « litres pour 100. » (*Literprocent.*) On conçoit que, selon les conditions climatériques, la méthode de travail, etc., ces nombres soient essentiellement modifiés. Les déterminer et s'en rapprocher dans le courant de la fabrication, ce sera toujours là la tâche que devra s'imposer un fabricant de vinaigre opérant rationnellement. Quant aux dimensions des générateurs, on préférera, en général, ceux de plusieurs mètres cubes, car ils sont moins exposés à l'influence des variations de la température extérieure. D'autre part, les opérations demandent à être conduites avec plus de soin, et il faut veiller à ce que la température ne s'élève pas trop à l'intérieur, car on paierait cher cette négligence; il n'y a là rien qui doive surprendre. On admettra que, pour la fabrication en grand, les générateurs de 3 mètres de hauteur et 1m.5 de largeur environ méritent la préférence, tandis que, pour les besoins d'une chambre à vinaigre ordinaire, les générateurs de 2 mètres de hauteur et 1 mètre de largeur sont les plus commodes à manier.

Quant à la pureté du liquide servant à la fabrication du vinaigre, il est évident que les impuretés mécaniques produisent des effets nuisibles, par cela seul qu'elles empêchent l'écoulement régulier de ce liquide. Indépendamment de ces impuretés accidentelles, qui pénètrent par négligence, l'apparition des insectes connus sous le nom de *mouches de vinaigre* (*Essifliegen*) pendant la fabrication fait qu'il est très-difficile de protéger contre les impuretés le liquide servant à cette fabrication. On doit donc avoir soin de s'opposer énergiquement à la multiplication de ces insectes; la manière la plus facile d'y parvenir est d'empêcher l'accès de la lumière solaire et en partie aussi de la lumière du jour.

Il faut limiter autant que possible les additions faites à l'alcool à oxyder. Bien que les générateurs alimentés avec des liquides sucrés, moûts de bière, extraits de malt, etc., résistent mieux, on le sait, aux changements de temps subits, ces additions ne doivent pas être conseillées, si ce n'est partout où, comme en Angleterre, les impôts qui frappent l'alcool rendent impossible l'emploi de ce liquide lui-même. En employant de l'alcool étendu, acidulé avec 20 pour 100 de vinaigre brut (*essigsprit*) ordinaire, on réalisera d'excellentes conditions pour le liquide des générateurs.

Il faut faire attention aussi aux mélanges qui accompagnent l'alcool lui-même. D'après les essais qui ont été faits sur ce sujet et qui ont déjà été indiqués plus haut, les homologues supérieurs de l'alcool éthylique, à partir de l'alcool butylique, ne sont pas oxydés, du moins en quantités appréciables. On fera donc bien d'employer de préférence de l'alcool de bon goût, car le rendement en acide n'est proportionnel qu'à la teneur en alcool éthylique et non au degré indiqué par l'alcoolomètre. La présence de l'aldéhyde dans l'alcool est tout particulièrement désavantageuse; de grandes quantités d'aldéhyde peuvent empêcher complétement l'oxydation. Ce fait, très-surprenant, est difficile à concilier avec l'assertion de Pfund, selon lequel il se formerait de l'aldéhyde lorsque l'accès de l'air est insuffisant. Le don éminent d'observation de M. Pfund, accusé par le mémoire déjà cité, et le fait que ce dernier avait envoyé à l'Exposition de l'aldéhyde ainsi préparé, ne permettent pas de mettre en doute l'exactitude de cette assertion.

Quant au rendement, il est très-satisfaisant lorsque les générateurs sont bien construits.

Théoriquement, 1 molécule d'alcool devrait fournir 1 molécule d'acide acétique. Les densités sont, d'une manière à peu près exacte, directement proportionnelles au poids moléculaire de l'alcool et de l'acide acétique, puisque $\frac{0.794}{1.063} = \frac{46}{60}$. On peut donc calculer, pour la pratique, que 1 litre d'alcool pour 100 doit fournir théoriquement 1 kilogramme d'acide acétique pour 100. Cette manière de calculer doit être d'autant plus recommandée que l'on est habitué à acheter l'alcool d'après le nombre de litres pour 100 et l'acide acétique d'après le nombre de kilogrammes pour 100. Le rapport entre le rendement réel et le rendement théorique est diminué en premier lieu par la méthode elle-même. Si l'on réfléchit aux énormes quantités d'air qui doivent sortir du générateur, avec une température de 35 ou 40 degrés, on ne manquera pas de regarder comme une perte inévitable les 3 ou 5 centièmes enlevés par l'évaporation. Une certaine proportion d'homologues supérieurs de l'alcool éthylique est difficile à éviter et doit aussi entrer en ligne de compte. Enfin, une certaine quantité d'alcool se dérobe à l'oxydation.

Dans un vinaigre brut provenant de bons générateurs, on peut toujours déceler plusieurs dixièmes d'alcool pour 100, et d'autant plus que le vinaigre est plus fort. On doit donc, de prime abord, renoncer à environ 10 pour 100 du rendement. Ce qui est perdu au delà de cette proportion est insignifiant, si les opérations sont bien conduites. Si l'on n'opère pas trop lentement et que l'on fasse usage des quantités indiquées plus haut par mètre cube, on perdra en tout de 14 à 16 pour 100; si l'on opère plus lentement, et surtout si l'on ne prépare que des vinaigres faibles, à 6 ou 7 pour 100, on épargnera quelques centièmes, de telle sorte que le minimum de perte pourra être évalué à 12 pour 100. Je suis redevable à une obligeante communication particulière de M. Brunquell (fabrique de blanc de plomb de Ohlau) de cette indication que, pendant un an d'exploitation, il a obtenu, avec

4,676,674 litres pour 100 d'alcool.
3,951,694 kilogrammes pour 100 de vinaigre.

Sur la base de la méthode de calcul indiquée plus haut, 100 parties de l'un ont donc fourni 84parties.5 de l'autre, et, comme la perte de fabrication est comprise dans ce nombre, ce résultat peut être considéré comme favorable. Dans la fabrique que je dirige, on obtient actuellement, d'après les nombres que j'ai sous les yeux, 8,400 « kilogrammes pour 100 » d'acide acétique pour 8,400 « kilogrammes pour 100 » de vinaigre. La perte monte énormément, aussitôt que les générateurs deviennent trop chauds et que la distribution est mauvaise, en général, lorsque les opérations sont mal conduites : 30 pour 100 de perte et même davantage surviennent alors fréquemment.

La grande majorité des fabriques de vinaigre existant actuellement opère avec une perte moyenne de 20 pour 100 environ, car elles parviennent difficilement, à cause des chaleurs de l'été et surtout des orages qui surviennent fréquemment, à maintenir une marche absolument régulière et, par conséquent, à rester dans la limite de perte inférieure.

Le vinaigre brut doit subir une élaboration ultérieure. Il se compose d'acide acétique pur, étendu, ainsi que de faibles quantités d'alcool et des éthers composés qui se forment au moyen de ce dernier et de ses homologues. Il se distingue donc essentiellement de l'esprit de bois pur qui, comme on l'a remarqué plus haut, à côté des substances empyreumatiques difficiles à éliminer, contient encore toute la série des acides gras homologues, en remontant jusqu'à l'acide caproïque. De là aussi les méthodes très-différentes de préparation. Le vinaigre est simplement neutralisé avec de la chaux, de la soude, de la potasse, etc., et fournit après évaporation, sans autres difficultés, les sels correspondants presque purs. Pour la préparation de l'acétate de plomb dont la cristallisation est entravée avec une facilité extrême par de faibles quantités de mélanges organiques, on distille d'abord le vinaigre et l'on fait réagir aussitôt les vapeurs d'acide acétique chaudes et l'oxyde de plomb.

Il en est autrement pour l'esprit de bois. Ici il s'agit, avant tout, d'enlever l'empyreume, et cela est plus difficile qu'il ne paraît au premier abord. Comme dans beaucoup de distilleries de bois on ne s'occupe pas de la préparation de l'éther à l'état de pureté, on fait prendre au vinaigre de bois une forme qui permette de le transporter facilement. On le combine avec la

chaux, on évapore les dissolutions et l'on dessèche le sel sur des grillages de fer que l'on place ordinairement au-dessus du courant d'air des cheminées pour épargner du combustible. Le sel prend l'aspect d'une masse grise, cornée, et se vend en cet état. Ce produit contient environ 60 pour 100 de vinaigre.

Richter (1) a proposé de substituer la baryte à la chaux, en se fondant sur ce que l'acétate de baryte se décompose plus facilement que le sel de chaux sous l'influence de la chaleur; on détruirait ainsi complétement l'empyreume. Cette substitution n'a pas été, que je sache, adoptée dans la pratique. Les distilleries de bois où l'on s'occupe de l'élaboration ultérieure du vinaigre prennent souvent, pour la neutralisation, de la soude au lieu de chaux et éliminent la plus grande partie de l'empyreume par fusion de l'acétate de soude. Après lessivages et cristallisations répétées, on obtient alors un acétate assez pur. En quelques endroits, on précipite aussi la solution de chaux par le sel de Glauber; cependant, les difficultés de l'opération balancent bien le bon marché de ce sel.

Quand l'acide acétique doit servir à des usages techniques, il suffit de décomposer le sel de chaux par l'acide chlorhydrique et de distiller l'acide libre dans des cornues de fonte dont les parois sont revêtues d'un enduit protecteur. Mais pour obtenir de l'acide acétique pur, on part généralement du sel de soude, car ce sel, grâce à la facilité avec laquelle il cristallise, est le plus facile à obtenir pur. Jusqu'à présent, les efforts considérables que les praticiens ont faits pour enlever l'empyreume de l'acide acétique des arts au moyen d'agents d'oxydation, et pour en retirer directement l'acide acétique pur, sont restés sans succès, ou du moins on n'a pas livré à la publicité de procédé de ce genre; on est donc encore réduit à décomposer l'acétate de soude par la quantité correspondante d'acide sulfurique concentré. Pour préparer de l'acide acétique étendu jusqu'à 60 pour 100, il suffit de distiller simplement le sel avec de l'acide sulfurique concentré. S'agit-il de préparer de l'acide acétique glacial, il faut déshydrater et fondre auparavant l'acétate de soude. Cette opération exige quelque attention. Les vases profonds employés précédemment ont souvent donné lieu à des explosions excessivement dangereuses résultant de la chute du sel non déshydraté dans les masses salines fondues qui se trouvaient au fond. Depuis peu on emploie donc des vases tout plats et l'on chauffe de haut en bas. Le sel fondu contient toujours de petites quantités de carbonate de soude provenant de décomposition partielle. Ce fait et cet autre que l'acide sulfurique employé pour la décomposition n'est jamais un monohydrate pur expliquent les quelques centièmes d'eau que retient toujours encore l'acide acétique glacial. Pour éliminer cette eau, il faut rectifier à plusieurs reprises ou, si les conditions climatériques le permettent, faire congeler à plusieurs reprises, en utilisant la propriété bien connue que possède l'acide acétique étendu d'abandonner, à basse température, l'acide acétique anhydre et cristallisé.

Il y a déjà trente ans que M. L. Melsens a proposé de préparer l'acide acétique glacial au moyen du bi-acétate de potasse ou, en d'autres termes, d'une combinaison d'acétate de potassium avec l'acide acétique. Ce procédé, employé çà et là, n'a pas acquis, pour la pratique, l'importance que l'on paraissait autorisé à lui attribuer. La très-haute température que cette méthode exige et le danger qu'entraîne pour l'opérateur la manipulation des masses salines fondues, qui se décomposent à une température trop forte: ces considérations réunies ont empêché le procédé de se répandre.

On exige d'un bon acide acétique, notamment quand il doit servir pour la médecine ou pour l'analyse, d'être exempt de sels minéraux et de métaux, ainsi que de mélanges empyreumatiques. Il ne doit pas non plus décolorer, même après avoir été conservé longtemps, une solution de permanganate de potassium. Cette condition, en tant qu'il s'agit de l'acide acétique étendu ou d'un mélange, à parties égales, d'eau et d'acide acétique, est complétement réalisable. Mais rendre insensible au permanganate de potassium, en présence de l'air, de l'acide acétique fort à 96 pour 100 est impossible, parce que cet acide constitue un excellent dissolvant des organismes qui flottent dans l'atmosphère. On observe donc toujours une forte réduction exercée par l'acide acétique glacial fort sur le réactif nommé plus haut.

---

(1) Richter. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 174.

Ordinairement, une seule rectification sur le bichromate de potassium ou, mieux encore, sur le permanganate de potassium suffit pour obtenir un acide d'une pureté suffisante. Cette opération s'exécute — c'est là le meilleur procédé — dans des alambics de cuivre réunis avec un serpentin en métal ; il est avantageux aussi, pour protéger le métal, d'opérer à l'abri de l'acide carbonique. La force de l'acide acétique que l'on trouve dans le commerce est ordinairement mesurée par son pouvoir dissolvant sur l'essence de citron. On distingue un acide qui dissout l'essence de citron en toutes proportions et un acide qui la dissout dans le rapport de 1 à 10. Le premier correspond à une teneur de 99 pour 100 en monohydrate, le second à une teneur de 95 ou 96 pour 100. Comme la confiance que mérite ce mode de dosage est altérée à un certain degré par la facilité avec laquelle l'essence de citron se décompose et qu'une essence un peu résinifiée est beaucoup plus facilement dissoute par l'acide acétique, on doit donner la préférence à la méthode usitée pour les acides acétiques faibles et qui consiste dans l'emploi de la soude normale. Cette méthode est absolument exacte. D'après les déterminations de Rüdorff (1), un acide acétique pur, à 100 pour 100, fond à 16°.70 ; une petite quantité d'eau abaisse notablement le point de fusion ; en sorte que, par exemple, un acide à 94 pour 100 a un point de fusion inférieur de 8 degrés. Rüdorff fonde sur ce système une méthode d'essai de l'acide acétique très-riche, mais cette méthode remplacera très-difficilement le procédé de titrage usité dans la pratique.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

STÉNOCHROMIE

Nouveau procédé pour imprimer plusieurs couleurs à la fois.

Par M. Meyerstein.

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ DES ARTS DE LONDRES, LE 15 DÉCEMBRE 1876

L'invention à laquelle je vais ce soir vous initier et que j'ai dessein d'entourer d'explications, s'appelle *sténochromie*, d'un mot dérivé du grec. Permettez-moi de l'examiner au point de vue de la science, du commerce et des arts. Elle consiste à imprimer un nombre indéfini de couleurs ou plutôt de teintes légères, du même coup.

L'impression des couleurs, si je ne me trompe, a été d'abord imaginée par Senefelder, vers la fin du dernier siècle, et depuis lors des essais innombrables ont été faits pour la reproduction simultanée de plus d'une couleur; les plus remarquables tentatives en ce sens furent celles de Laurent, de Muller, de Macready, et en dernier lieu de MM. Johnson, dont le procédé, je crois, consistait à grouper de petites couleurs comme un jeu de patience ; lorsqu'on avait imprimé sur cet agencement, chaque contour était net et visible, et l'empreinte ressemblait à l'envers d'un jeu de patience. Aurais-je tort de l'affirmer? ce système est aujourd'hui abandonné; il serait impraticable. Je n'en finirais pas si je dressais la liste de tous les moyens ingénieux mis en œuvre par les gens du métier qui cherchaient un procédé pour imprimer en une seule fois différentes couleurs, si j'énumérais les efforts nombreux et illusoires qu'on a tentés en cette matière. Le problème est enfin résolu, grâce à M. Otto Rade, de Hambourg, et cette heureuse solution, je pense être en demeure de vous la faire voir, séance tenante.

Ceux qui sont familiarisés avec l'impression des couleurs savent combien de travaux stériles ont été exécutés en vue d'atteindre ce but, et à quel point jusqu'ici chaque expérience est venue aboutir à un échec et à une déception. Ils pourront donc apprécier la grandeur des difficultés matérielles à vaincre, et ne seront guère étonnés d'apprendre que l'invention actuelle est le résultat de nombreuses années d'études et d'une longue suite d'expériences coûteuses.

---

(1) Rüdorff. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1870, p. 390.

Avant de vous montrer des échantillons de sténochromie, je juge à propos de donner une légère esquisse des conditions chimiques et mécaniques que requiert notre procédé, et du mode selon lequel on l'applique. Je n'ai assisté qu'une fois à l'opération; aussi, dans le cas où mes explications n'auraient pas la clarté que j'ambitionne, veuillez, je vous prie, vous en prendre à la faiblesse de mon talent plutôt qu'au désir de ne lever qu'un coin du voile; car il ne saurait y avoir aucun motif pour garder le secret, depuis que toutes les parties de l'invention sont patentées; et si je mentionne que les mémoires ont été rédigés par un des agens de patentes les plus expérimentés et les plus consciencieux, il est inutile d'ajouter qu'on décrit le procédé avec une entière exactitude. La grande difficulté était de produire des colorations à couches égales, et bien que la recette fût assez simple une fois connue, elle n'a été révélée qu'après des années de recherches persévérantes; il fallait établir une fabrique de couleurs et un atelier d'impression. Maintes fois l'inventeur, qui pensait avoir résolu un problème lorsqu'il travaillait sur de petites doses, se voyait éloigné du but comme au premier jour quand il appliquait sa théorie sur une vaste échelle.

A l'égard de la composition des couleurs employées par la sténochromie, il serait ici hors de propos d'entrer dans des détails techniques circonstanciés; qu'il suffise de dire que l'on mêle des substances grasses et oléagineuses aux couleurs usuelles de première qualité, et qu'ainsi l'on obtient une espèce de matière colorante savonneuse. Il est indispensable que ces couleurs possèdent les qualités suivantes :

1° Elles doivent fondre, une fois exposées à un certain degré de chaleur, et quand elles refroidissent, après être devenues fluides sous l'effet de la chaleur, acquérir la consistance du beurre en temps froid.

2° Quelle que soit la couleur de ces pains, ils doivent tous avoir identiquement la même densité et la même richesse. Ç'a été là un des plus grands obstacles au perfectionnement de l'invention, et devant cette difficulté le génie et la patience de l'inventeur ont été éprouvés à l'extrême, durant nombre d'années de persévérance et d'expérimentation, car nul besoin de vous dire que les couleurs ordinairement employées varient dans leur densité et dans leur richesse.

3° Les couleurs doivent, en toute circonstance, conserver leur éclat naturel et leur finesse, sans que ni les rayons solaires, ni la chaleur, ni l'action de l'atmosphère puissent en rien les altérer.

La composition, ou, comme je le dirai maintenant, la couleur est toujours employée à l'état fluide résultant de la chaleur, la quantité requise de couleur solide ayant été placée à cet effet dans un chaudron de cuivre étamé, muni d'un manche, et, en outre, d'un robinet ou d'un tuyau pour le transvasement de la matière colorante.

L'opérateur prend aujourd'hui une planche d'environ deux pouces d'épaisseur, dont les dimensions répondent à l'étendue de l'objet qu'il se propose de reproduire, et procède de la sorte : Supposons noir le fond d'un tableau à copier, on noircit en partie le milieu de la planche, et l'on empêche au moyen de planchettes que la couleur ne se répande à toute la surface. La couleur ne tarde pas à se solidifier; les contours de la peinture, ou une partie bordant le fond du tableau, sont tracés sur la couleur; on enlève la planchette, et la couleur est séparée d'au-delà des contours à l'aide d'un canif pointu qni agit perpendiculairement. On applique une nouvelle planchette, on verse une autre couleur et on la laisse refroidir, on trace là-dessus de nouveau le contour voulu, on enlève la planchette, et le dessinateur promène de nouveau le canif.

Ces opérations sont répétées jusqu'à reproduction de tout le tableau. La planche est de bois, et ce qui met l'opérateur à même de varier l'épaisseur de la couche selon la quantité importante des impressions qu'on a en vue, cette pièce est double et glisse à la manière d'un télescope.

Le canif tranchant est serré dans une pièce articulée qui ressemblerait à des tenailles ou à un outil analogue; elle détermine la direction verticale, et permet au canif d'errer dans le sens voulu. Afin d'avoir exactement la verticale, ce qui est de la plus haute importance, on peut joindre un niveau à alcool aux tenailles du canif.

La table d'opération est de marbre, et disposée horizontalement à l'aide d'un niveau du même genre. A sa surface ou rattaché se trouve un bras vigoureux portant les tenailles et le canif qu'elles serrent. Comme il est nécessaire, afin de dessiner correctement les contours sur les couleurs. d'avoir ces dernières bien nivelées, un couteau niveleur de forme triangulaire est promené sur la planche, et la matière colorante est ainsi répandue à couches égales.

Pour obtenir l'esquisse régulière et conforme à l'original, on se sert d'une feuille transparente; une fois les contours tracés là-dessus, on les perfore, et au moyen de craie, de charbon ou autre substance convenable, on les passe sur la couche de couleur.

Quand la peinture ou plutôt la nappe de couleurs est à ce point terminée, on la met sous presse, après l'avoir d'abord nivelée au moyen d'un couteau; les feuilles où l'on veut imprimer sont placées sur les couches de couleur. Une plaque de zinc est descendue; au moyen de cylindres à deux rainures extrêmes, on opère une faible pression et on produit un exemplaire de sténochromie. Grâce à des combinaisons mécaniques, la nappe de couleurs est haussée de manière à fournir chaque fois la même épaisseur. Bien entendu, il n'est guère besoin de dire qu'on n'est pas arrivé sans peine à ce perfectionnement par lequel on élève régulièrement le bloc de couleur, et par gradations pour ainsi dire infinitésimales. Les ingénieurs, m'a-t-on dit, ont dû modifier le mécanisme à plusieurs reprises, et plus d'un a désespéré de donner suite aux idées de l'infatigable inventeur patenté.

Le papier qui sert à la sténochromie serait fait des chiffons du meilleur coton ; il serait absorbant et d'un tissu uniforme, exempt de toute espèce d'amidon ou matière chimique.

Un jour l'inventeur pensa désespérer de jamais obtenir un papier convenable. Ici, comme en Allemagne, plusieurs fabricants travaillèrent à produire ce genre de papier, et pendant bien des mois se heurtèrent à un échec; enfin, une maison de Londres résolut le problème et fabriqua un papier qui ne laissait rien à désirer. J'use de l'occasion pour lui exprimer, au nom de l'inventeur, mes plus vifs remercîments.

Le papier ou autre substance, employé dans la sténochromie, est, avant d'être mis en usage, imprégné d'une espèce de solution résineuse, puis étendu sur une surface échauffée, ce qui permet à l'excès d'humidité de s'évaporer.

Permettez-moi maintenant d'appeler votre attention sur quelques échantillons de sténochromie, et de vous présenter, d'abord et avant tout, ces trois feuilles, dont chacune porte 72 nuances distinctes. Si vous les voyez un peu tachés, la cause en est que je les ai conservées pendant des mois exposées à l'action de la chaleur d'un foyer, car je voulais m'assurer si les couleurs étaient altérables, phénomène qui ne s'est point présenté. Je doute qu'un imprimeur de couleurs veuille se charger de produire de semblables feuilles, et que, dans le cas où il le voudrait, il puisse s'en acquitter d'une manière pratique, j'entends au point de vue lucratif. Vous remarquerez que chaque colonne se termine en un carré blanc : le blanc sur chaque exemplaire, voyez-le de près, a des nuances de la coloration supérieure. Cette impression de la couleur blanche, d'après les renseignements que je tiens de plusieurs gens du métier, est en elle-même une grande nouveauté dans l'art d'imprimer les couleurs.

Ces trois feuilles que je vais vous communiquer ont été imprimées dans l'intention de fixer une échelle de couleurs qui puisse servir de modèle pour tout le monde; et il ne sera pas sans intérêt de vous dire le point de départ de l'idée et comment l'inventeur a tâché d'y donner suite. Dans chaque métier ou profession qui use des couleurs, on voit plus d'une fois les personnes commander une coloration à un marchand ou à un fabricant demeurant dans une ville ou une province différente; n'ayant pas un spécimen de la nuance voulue, supposez-la verte, elles prennent une teinte voisine de celle qu'elles voudraient, et alors elles écrivent au marchand peut-être en ces termes : Je voudrais une couleur plus rapprochée du bleu ou du jaune, plus foncée ou plus claire. Le fabricant en use par là à sa discrétion et fournit ce qu'il pense devoir plaire à son correspondant. Mais dans la plupart des cas semblables, on trouve la teinte trop jaunâtre ou trop bleuâtre, trop foncée ou trop claire, ou *vice-versa*. De là, désappointement, récriminationts fâcheuses, ce qui n'est que trop fréquent.

Pour remédier à ces inconvéniens, l'inventeur a imaginé une échelle de couleurs ; afin de donner à ce travail quelque valeur, une utilité artistique et commerciale, il a jugé nécessaire

d'y apporter une minutie consciencieuse. Il a divisé chacune des sept couleurs du spectre en dix parties, puis chacune de ces dernières en onze teintes égales vers le sommet jusqu'au noir, et réciproquement vers la base jusqu'au blanc. Ainsi chacune des soixante-douze couleurs possède vingt-une nuances.

Telle est l'explication de ces feuilles; on les a imprimées il y a bien longtemps afin de faire voir qu'il est possible d'obtenir d'un seul coup un grand nombre de couleurs. Maintenant je vous montre six échantillons allant du vermillon à l'orange. On s'est proposé d'indiquer que toutes les couleurs du spectre doivent être traitées de la sorte. Tout le spectre formera alors une série de couleurs ayant chacune 80 teintes, avec 21 nuances s'étendant du noir au blanc. Chaque tableau doit porter en tête un numéro particulier, et doit être marqué d'une lettre depuis A jusqu'à V en bas sur le côté. Supposez un marchand de Londres ayant besoin de commander une coloration à une maison de Glasgow, il suffira d'indiquer la couleur de tel numéro, la nuance de telle lettre, après un coup-d'œil rapide jeté sur l'échelle des couleurs. Est-il nécessaire de déterminer la teinte qui répond sur l'échelle à l'échantillon désiré, ce petit instrument, qui accompagnera toute série de couleurs, sera très-utile. Vous voyez ces coulisses qui couvrent chaque raie; eh bien! en les relevant jusqu'à constatation de la nuance voulue, on arrive promptement à la désigner, Ce modèle se recommande à un double titre : d'abord les couleurs employées dans la sténochromie ne s'altèreut jamais, puis chaque teinte de l'échelle des couleurs peut se reproduire avec une exactitude rigoureuse au bout d'un laps de temps quelconque.

Je suis maintenant arrivé à une des parties les plus intéressantes et les plus sérieuses de la sténochromie, c'est-à-dire à ses rapports avec la science et l'éducation. Quiconque a composé un travail sur la théorie des couleurs et sur un autre sujet analogue, peut, aussi bien que les spécialistes du genre, apprécier les difficultés presque insurmontables qu'on rencontre dans l'art d'illustrer les ouvrages au moyen des couleurs. Je me suis convaincu de cette vérité dans une visite au professeur Benson, qui, comme vous le savez sans doute, a fait de la théorie des couleurs son étude particulière. Ce personnage m'a montré une série de peintures faites à la main en vue d'illustrer un ouvrage dû à sa plume; toutefois la publication a été abandonnée par la raison qu'il avait été impossible de trouver un homme capable de produire d'une manière correcte les couleurs du spectre. Assurément, il ne suffit pas de montrer à l'élève des nuances hasardées et décorées selon le bon plaisir de l'imprimeur du nom de rouges, jaunes, bleues ou vertes. C'est cependant ce qui a été fait, d'où un ensemble surprenant de fausses appréciations des couleurs. Feu le docteur Georges Wilson, dans son livre intitulé : *Recherches sur les fausses appréciations en matières de couleurs*, s'exprime à ce sujet ainsi qu'il suit : « L'aveuglement qui consiste à mal déterminer les nuances provenant du mélange de plusieurs couleurs serait un mal bien répandu, une sorte de règle plutòt qu'une exception chez la plupart des personnes, au moins parmi le sexe mâle; c'est là un sujet de demander jusqu'à quel point cette ignorance n'est pas imputable à la culture imparfaite du sentiment des couleurs. » La sténochromie prévient ces accidents; un de ses grands avantages est de produire les couleurs avec une exactitude scientifique, comme vous le voyez sur cette feuille. Je suis de l'avis qu'on traite cette partie avec trop d'indifférence dans nos écoles publiques. Il y a quelque temps je présentais ces feuilles modèles aux administrateurs d'une de nos institutions nationales. Relativement au prix des exemplaires, le personnage auquel je m'adressais dit qu'il pouvait obtenir tout ce qu'il voulait à meilleur prix, et là-dessus, pour confirmer son dire, exhiba des échelles de couleurs. Je fis observer qu'aucune des teintes ne répondait aux réelles couleurs du spectre. « Cela, dit-il, ne tire pas à conséquence : ces modèles sont à l'usage des enfants, et il suffit qu'ils y distinguent le rouge, le bleu, le jaune et ainsi de suite. »

Voilà bien, à coup sûr, le moyen de propager l'ignorance des couleurs, si nous nous en rapportons au docteur Wilson ; car lorsqu'il écrivit, en 1855, le passage cité textuellement tout à l'heure, il y avait, ce me semble, dans nos écoles un enseignement fort restreint au sujet de la coloration; aujourd'hui cette matière étant professée, l'œil de l'écolier est faussé, dès le commencement, par l'inexactitude des couleurs.

La sténochromie a été de même appliquée à l'impression des cartes géographiques, et pos-

sède cet avantage de plus sur l'ancien procédé qu'elle fait mieux ressortir les noms de villes, de rivières et ainsi de suite ; car la partie noire de la carte est imprimée sur les couleurs et paraît de la sorte en relief ; dans le vieux système, je crois, les couleurs sont généralement imprimées sur le noir, et par là, surtout les noms écrits en petits caractères, sont loin d'être distincts. Pour l'impression des cartes de géologie où l'on recherche souvent la variété des teintes, la sténochromie ne sera-t-elle pas bientôt un secours usuel? Voici une carte, imprimée par M. Radde, pour la Société royale d'agriculture de l'Allemagne du Nord ; on voit par là de quelle utilité peut en cette matière être la sténochromie. Je vous montre le *under-print* aussi bien que la carte terminée, il y a près de 35 couleurs. Les échantillons que je vous ai fait voir sont tous imprimés sur calicot ou sur papier, mais la substance de celui que je mets sous vos yeux est un drap formé de laine grossière ; c'est là une deuxième phase de l'invention. C'est un premier effort pour marquer un nouveau jalon, et ce qui ne mérite pas peu votre attention, c'est que ce modèle renferme près de 300 nuances et fournit la preuve qu'i est également possible d'imprimer sur des matières laineuses.

En dernier lieu, l'inventeur s'est proposé d'imiter la peinture, de créer des tableaux; sans se payer d'à-peu-près, il a été satisfait de reconnaître la sténochromie applicable dans ce sens. Ces quatre bouquets imprimés respectivement sur calicot, sur laine, sur reps, sur tissu Gobelins, sont les récents travaux en ce genre qui ont suivi cette petite feuille. Sur examen approfondi, vous le constaterez ; ils résultent d'une simple impression. J'ose dire que vous observez le relief du coloris dans ces deux échantillons ; je ferai remarquer, s'il vous plaît, que ces productions forment des images bien effectives, où l'effet du coloris est définitivement marqué, tandis que les colorations ordinaires finissent par s'évanouir.

Pour arriver à ce que je pourrais appeler un phénomène dans l'art d'imprimer les couleurs, l'inventeur, après production des modèles que vous avez vus, pria son imprimeur de peindre quelques sujets de fantaisie, et d'employer toute la quantité de nuances que lui offrirait l'imagination ; le résultat fut une peinture, m'a-t-on dit, car je n'ai pas fait le compte moi-même, d'environ 800 teintes,

Cette impression est sur papier, cette autre sur popeline grossière. Quand l'un des premiers éditeurs de Londres eut vu ces échantillons que je vous ai fait connaître, il ne manqua pas d'être frappé de l'importance de la sténochromie. Voulant s'assurer si cet art pouvait être utilisé pour la reproduction des œuvres artistiques, il me passa un lavis de M. Mile, et m'invita à demander à l'inventeur s'il pensait être à même de rendre de tels sujets. Je suis en droit de donner une réponse affirmative, en ajoutant que le procédé requiert un *over-print* pour produire une peinture achevée.

Le premier effort en ce sens a été la copie d'un placard, et ce que je vous montre ici, c'est le *under-print*, le sténochrome ; voilà le *over-print* qui a été imprimé, à titre d'échantillon, sur un certain papier de gélatine ; enfin vous voyez le placard terminé imprimé directement sur le *under-print.*

J'ai reçu il y a peu de temps cette peinture copie du lavis de M. Mile, dont je viens de parler, et je vous montre séparément l'impression directe et l'impression indirecte.

Quant aux *over-prints* quand il s'agit d'avoir un relief parfait, deux, trois ou même quatre *over-prints* ou, selon les termes techniques, *blending plates*, sont employées. Pour imprimer les tableaux de démonstration, une tapisserie, des décorations de murs telles que ces bouquets, l'arlequin que je vous ai fait voir, il suffira d'exécuter une simple impression, et ces ouvrages peuvent affronter la critique. Vous devez, cependant, penser, que depuis l'exécution de ces dessins, on a obtenu dans la sténochromie un plus grand degré de perfection, et je vais le prouver. Ce spécimen, par exemple, a deux impressions droites, l'une de teinte brune, l'autre grisâtre, ce qui donne deux images bien différentes.

Voici la copie d'une chromo-lithographie achetée près d'un des premiers éditeurs de Londres. Tous ces modèles que vous avez vus ne sont que des essais ; aussi l'inventeur ne se contente pas de si peu. Cette petite maison de campagne n'a qu'une *over-print.* La peinture que je vous montre est la copie d'un tableau de Tiddeman peintre allemand, intitulé : *Nul n'est né maître ;* elle a un *over-print.* Ici je dois noter une particularité de la sténochromie, je ux dire qu'on peut l'appliquer à la photographie. Cette plaque gélatineuse porte une pho-

tographie connue sous le nom de typie Woodbury, et celle-ci imprimée sur le sténochrome produit un petit tableau d'une réalité complète. Remarquez également, je vous prie, qu'on peut imprimer un exemplaire de sténochromie des deux cotés avec un égal bonheur. Cette association des deux arts sera sans doute portée bientôt à une grande perfection, car je suis fermement autorisé à dire que M. Woodbury continue ses expériences avec cette intelligence, cette persévérance indomptable qu'on lui connait si bien.

Je l'ose dire, vous avez été frappés du relief et de la pureté des couleurs que j'ai mises sous vos yeux; cette qualité est due à la stabilité qu'elles observent chacune sur leur fond et à l'intégrité que n'entament point, comme dans le procédé ordinaire, des applications de *over-prints* répétées à plusieurs reprises. C'est là le caractère qui distingue entièrement la sténochromie de tout autre procédé en usage. On ne doit point la prendre pour un simple perfectionnement de la chromo-lithographie, ni de l'oléographie; elle est absolument un art nouveau de produire des dessins colorés et des peintures. Cette pureté et cette fraicheur de coloris se font particulièrement observer dans les teintes couleur de chair que produit la sténochromie. Celles-ci surtout sont faiblement rendues par la chromo-lithographie et l'olographie, et cela tient aux nombreuses manipulations qu'elles ont à subir. Un reproche qu'on adresse en général à l'oléographie et à ses compagnes, c'est de voir leurs productions s'altérer après un temps relativement court, et. qui pis est, les couleurs telles que le jaune, le brun, le chrome devenir luisantes, tandis que les teintes couleur de chair et les autres nuances délicates finissent par pâlir. De là ce fait fréquent : un travail d'abord éminemment recommandable devient à la longue une parfaite caricature. J'ai ici une peinture qui est l'œuvre d'un des meilleurs oléographes; le milieu en a été couvert seulement quatorze jours, pendant lesquels les côtés ont été exposés à l'action d'une lumière ordinaire dans une chambre. Eh bien ! voyez le changement qui s'est fait en un si court espace de temps. Un pareil changement de couleurs, et en fait ce n'est pas un changement, n'atteindra jamais une œuvre de sténochromie. Tant que dure un fragment, les teintes primitives conservent leur primitive énergie, leur velouté primitif.

Je vais vous montrer ce que l'inventeur appelle son premier succès réel en peinture. C'est la copie d'un tableau de M. Kinnaird ; elle témoigne surtout de la justesse des observations que j'ai présentées au sujet de la finesse et de la fraîcheur des teintes couleur de chair en sténochromie. J'ai vu l'original dans l'atelier de l'inventeur, et je puis vous assurer que cette copie est d'une correction mathématique. Les mêmes remarques s'appliquent à ces copies de deux aquarelles faites par M. Robert Huttula, de Londres. Vous le voyez, particulièrement dans l'une d'elles, M. Huttula n'a pas ménagé la couleur, et je tiens de sa bouche que les susdites peintures ne se bornent pas à l'exactitude, elles sont la reproduction fidèle et artistique des deux originaux. Vous pouvez toutefois vous en convaincre par vous-mêmes en comparant les copies avec les originaux que je place sous vos yeux.

Cette peinture représente la nouvelle orangerie de Sans-Souci; je vous présente également le *under-print* avec les impressions opérées sur une toile grossière et sur un tissu des Gobelins. Ces échantillons m'ont été communiqués, il n'y a qu'une heure.

Je m'abstiens de tout commentaire sur ces deux paysages; s'ils ne parlent pas par eux-mêmes, j'aurai beau m'agiter à leur intention; je vous prie de les examiner en tout ou en partie à loisir.

Quand M. de Leeuw, l'artiste qui a créé les originaux, vit ces reproductions, il confessa en toute franchise que jamais il n'avait rencontré plus belles copies de sujets artistiques; il fit observer toute la finesse, tout le naturel du coloris, surtout dans ce paysage d'hiver; selon lui, on était bien loin de la raideur et de la dureté qu'on voit d'ordinaire dans les copies par impression.

Laissez-moi maintenant vous montrer la copie en grand d'une peinture à l'huile qu'une maison d'éditeurs à Londres m'a confiée en vue de la reproduction. A défaut d'un autre titre à votre attention, ceci seul vous inspirera de l'intérêt. Cette copie a été exécutée en sept semaines et trois jours. L'inventeur reçut la commande le 17 septembre dernier et remit son travail le 6 novembre. Ceci est le *under-print* qui naturellement a été produit par une seule impression.

Je vous présente aussi une copie faite sur tissu Gobelins et deux autres sur tissu grossier en laine.

J'ai également reçu ce soir la copie d'une peinture de Melbye, intitulée : *Le coucher du soleil aux environs de Constantinople*, mais M. Radde m'informe que cette peinture demande encore une *blending-plate* avant d'être terminée. Voici le sthénocrome proprement dit. Voici le même sténochrome, avec addition d'une *blending-plate.*

Les échantillons que vous avez vus vous ont sans doute convaincus que la multiplicité des couleurs, quelque grande qu'elle puisse être, n'embarrasse point la sténochromie ; grâce à cet art, on peut obtenir des nuances aussi délicates et aussi pures, sinon plus, que toutes celles qu'on a produites jusqu'ici. Le mode particulier selon lequel, et je l'ai expliqué, on pratique la sténochromie, donne à ce procédé un autre avantage immense sur la chromo-lithographie et sur l'oléographie.

Tant qu'il y a assez de couleur pour former une impression, on n'aperçoit aucune différence dans la coloration des exemplaires de sténochromie ; ils sont tous également semblables. I. n'en est pas de même avec les peintures produites par l'ancien système. Si l'imprimeur en passant les rouleaux sur 20 ou 30 pierres dépose trop ou trop peu de couleur sur une ou sur plusieurs d'entre elles, la conséquence sera un défaut d'harmonie dans la peinture, et on observera toujours dans une centaine de copies une grande différence de teintes et de tons. Je doute fort qu'un artiste en chromo-lithographie ou oléographie veuille se charger de produire 100 copies d'un sujet et garantir leur exacte similitude. Si je suis bien informé, car je ne parle pas d'après mon expérience personnelle, cela serait impossible. C'est là un avantage très-appréciable au point de vue artistique, mais à l'égard du commerce, c'est un grand pas fait au-delà du vieux système d'impression des couleurs.

Soit à composer une peinture mesurant, comme celle-ci, 39 pouces sur 27, elle exige de 20 à 30 impressions ; le même nombre de pierres lithographiques mesurant 45 pouces sur 33 devra être préparé, et il faudra prendre sur chacune d'elles des impressions séparées. Je crois être dans le vrai en désignant huit mois pour le temps nécessaire, avec circonstances moyennes, à l'exécution d'une telle peinture : si, après tout ce labeur et tous ces frais, après une première impression, l'imprimeur constate un manque d'harmonie dans l'œuvre, ce n'est pas une petite besogne de découvrir laquelle des pierres cause cette altération. Ce grave défaut n'a point lieu en sténochromie, car, ainsi que je vous l'ai montré, l'artiste peut voir, tant qu'il compose son sujet, si son travail est correct ou non. D'autre part, dans le vieux système, on voit un grand nombre de copies gâtées, ce qui suppose un premier travail fautif. Car lorsqu'une feuille de papier doit passer vingt-cinq ou trente fois sur autant de pierres, quand il faut s'attacher chaque fois à une scrupuleuse diligence pour qu'aucune ligne ne dévie d'un cinquantième de pouce, on doit bien penser qu'un faible déplacement et partant de mauvaises copies doivent souvent se rencontrer. Cette perte est également évitée dans la sténochromie.

N'étant pas un homme du métier, je m'abstiens de présenter des chiffres détaillés sur les frais de production, mais, selon des renseignements précis, le prix total d'un tirage de 300 copies s'élèverait à 500 livres sterling. Dans le cas où la peinture, par malheur, ne plairait pas au public, et où l'on n'achèterait qu'une centaine d'exemplaires, il y aurait là une perte sérieuse. Pour exécuter une œuvre de sténochromie, il ne faut pas plus de huit semaines, et puisqu'il ne faut que trois ou quatre *over-prints*, la perte, en cas d'échec, est insignifiante, car les couleurs peuvent servir à nouveau.

Les éditeurs sont en état d'apprécier l'importance qu'il y a à copier rapidement tel sujet donné ; que de fois ils voudraient tirer à sa fin la peinture de telle localité, de tel épisode qui attire l'attention publique dans un moment donné ! mais ils sont rebutés par la raison que, durant le temps qu'exige le vieux système, l'intérêt du sujet s'est évanoui. Ce cas n'est pas à redouter dans l'espace de deux mois,

Autre avantage de la sténochromie : on n'a pas besoin de plus de mille exemplaires pour n'importe quel sujet, car les frais de production ne diffèrent point pour un sténochrome, pour dix ou pour cent mille.

Voilà une anomalie apparente, je vous en ai donné la raison quand je vous ai expliqué la

manière dont on prépare la nappe des couleurs. Voici un fait avéré, je n'en recherche pas les causes : quand une nouvelle peinture est publiée avec la garantie qu'un nombre stipulé de copies sera tiré, le public est plus empressé à faire l'acquisition de l'œuvre que quand n'existe pas cette garantie. Mais lorsque les plaques et les pierres sont bien en marche, lorsqu'il est certain d'augmenter son profit, l'imprimeur n'est pas toujours en garde contre la tentation de tirer quelques centaines ou milliers d'exemplaires, sachant qu'il peut en trouver le placement. La tentation n'a pas lieu en sténochromie, car l'artiste, une fois 1000 copies faites, est obligé de recommencer à nouveau son travail, et en conséquence il ne déprécie pas les exemplaires produits antérieurement.

Je vous ai décrit aussi clairement que possible les principaux avantages de la sténochromie et ses procédés. Il a bien d'autres petits avantages que j'aurais été heureux de vous indiquer, mais j'ai abusé de votre temps et de votre indulgence. A cet égard recevez mes plus vifs remercîments ; d'ailleurs, je me mets à votre disposition pour tous renseignements relatifs à la sténochromie.

VARIÉTÉS

Note sur le dosage rapide de la potasse et de la soude.

Par M. Ferdinand Jean.

Le dosage de la potasse et de la soude, dans les mélanges salins, peut s'obtenir rapidement par la méthode suivante, qui est applicable même en présence des sels métalliques et alcalino-terreux.

La matière dans laquelle on veut déterminer la potasse et la soude est broyée avec un excès de sulfate d'ammoniaque; le mélange est humecté avec quelques gouttes d'eau et calciné au rouge dans une capsule de platine jusqu'à complète disparition des sels ammoniacaux; on renouvelle une fois le traitement par le sulfate d'ammoniaque, et l'on est alors certain d'avoir chassé tous les acides déplaçables par l'acide sulfurique ; les acides non volatils, comme l'acide phosphorique, qui restent après la calcination, sont séparés ultérieurement.

L'emploi du sulfate d'ammoniaque pour décomposer les nitrates, les chlorures, etc., me paraît devoir être préféré à celui de l'acide sulfurique, parce que ce dernier peut occasionner, pendant l'évaporation et la calcination, des pertes par projections et qu'il forme des bisulfates qu'il faut ensuite détruire par le carbonate d'ammoniaque.

Après la sulfatisation, la matière est dissoute dans l'eau bouillante ; on verse dans la solution un léger excès d'eau de baryte et l'on filtre pour séparer les sulfates et les matières insolubles. La liqueur filtrée est alors traitée par un peu d'eau de Seltz, puis maintenue à l'ébullition jusqu'à ce que l'acide carbonique en excès ayant été chassé, tout le carbonate de baryte soit devenu insoluble ; on sépare ce dernier par le filtre et l'on a dans la solution limpide les alcalis, potasse et soude à l'état de carbonates, que l'on sature exactement à l'ébullition avec une solution titrée d'acide chlorhydrique.

Dans la liqueur neutre, on détermine le poids des chlorures alcalins, en amenant par concentration ou par addition d'eau la solution à occuper un volume de 50 ou 100 centimètres cubes, et en prenant, soit par la balance, soit à l'aide d'un densimètre, la densité de la solution. On peut aussi évaporer la solution à siccité et prendre le poids du résidu. Connaissant, d'après la quantité d'acide chlorhydrique employé pour le titrage, le poids de chlore correspondant aux deux alcalis et le poids des deux chlorures, il est facile, en effectuant les calculs que comportent les dosages par la méthode indirecte, de déterminer la proportion de potasse et de soude. Pour cela, on multiplie le chlore trouvé par 2.1029 ; on retranche du produit le poids des chlorures et l'on multiplie la différence par 3.6288 ; on obtient ainsi le poids du chlorure de sodium et par différence celui du chlorure de potassium.

La détermination de la potasse et de la soude dans les mélanges les plus complexes se ré-

duit donc à un titrage alcalimétrique et à une prise de densité. Si la matière ne renfermait qu'un seul alcali, l'opération se bornerait à un simple titrage alcalimétrique.

Lorsqu'il s'agit de doser les alcalis en présence d'un superphosphate, il est bon, avant d'opérer la sulfatisation, de neutraliser la matière par de l'eau de baryte afin d'éviter, lors de la calcination, la formation de pyrophosphates pouvant englober des alcalis et les insolubiliser.

Cette méthode de dosage de la potasse et de la soude est applicable à l'essai des cendres, salins, potasses brutes, sels de Stassfürt et des engrais; lorsque les alcalis, potasse et soude se trouvent dans la matière en quantités à peu près égales, on obtient par son emploi des résultats exacts à $^1/_2$ pour 100 près. Mais, pour des dosages rigoureux ou lorsque l'un des deux alcalis est en grand excès par rapport à l'autre, il est préférable, après avoir titré les alcalis par la solution d'acide chlorhydrique, d'opérer le dosage de la potasse, soit à l'état de chloroplatinate ou de perchlorate. Connaissant le poids du chlore total et celui de la potasse, il devient facile de calculer les quantités respectives de chlorures de potassium et de sodium.

Note sur un appareil utilisable pour les évaporations.

Par M. FERDINAND JEAN.

On sait combien l'évaporation à siccité de certaines solutions renfermant, par exemple, de la silice, de l'alumine. etc., ou des matières ayant la propriété de grimper en s'évaporant le long des parois des vases, demande de soins pour éviter les pertes par projections.

Je me sers depuis quelque temps d'un petit appareil très-simple qui permet de faire les évaporations sans qu'on ait à craindre les pertes. Il consiste en un moufle en terre réfractaire dont la sole repose sur des briques; une grille en fer emboîtant le moufle permet d'en chaufffer le dôme et le fond à l'aide du charbon de bois ou de braisettes de tourbe carbonisée. La paroi du fond porte un tuyau qui sert à établir un courant d'air dans le moufle et à enlever les produits gazeux.

On peut introduire dans cet appareil plusieurs capsules contenant des liquides à évaporer et obtenir, sans soins particuliers, une évaporation régulière. La sole du moufle n'étant pas chauffée, les capsules ne reçoivent la chaleur que par la surface et les côtés : il ne se produit pas de soubresauts.

Note sur une céruse jaunissant les huiles.

Par MM. FRÉDÉRIC WEIL et FERDINAND JEAN.

Nous avons eu récemment l'occasion d'examiner une céruse préparée par la méthode hollandaise, laquelle présentait l'inconvénient de jaunir, au bout de vingt-quatre heures environ, lorsqu'elle était broyée avec de l'huile. Les parties superficielles du mélange restaient parfaitement blanches, et la teinte jaune n'était manifeste que dans l'intérieur de la masse.

Cette céruse ne contenait pas traces de corps étrangers pouvant rendre compte de cette coloration anormale; c'était cependant bien dans la céruse et non dans l'huile que résidait la cause de la coloration; car cette céruse broyée avec de l'huile d'œillette pure présentait le même inconvénient.

En cherchant à établir la composition de cette céruse, nous reconnûmes qu'elle tenait de l'oxyde de plomb libre, c'est-à-dire en excès sur le carbonate sesquibasique de plomb, qui constitue la céruse dite hollandaise, et nous fûmes conduits à attribuer à cet excès d'oxyde de plomb la cause de la coloration jaune.

L'expérience suivante vint nous confirmer dans notre opinion : la céruse dont il s'agit fut mise en suspension dans l'eau distillée, soumise à un courant d'acide carbonique, puis séchée et broyée avec l'huile : la teinte jaune ne se produisit plus.

Cette expérience permet d'expliquer pourquoi la teinte jaune ne se manifeste que dans

l'intérieur du mélange : c'est que les parties extérieures étant exposées à l'air se carbonatent complétement avant que le savon de plomb qui, d'après nous, produit la teinte jaune, ait pu se former.

En broyant avec de l'huile d'œillette deux échantillons d'oxyde de plomb desséchés, l'un à 110 degrés, l'autre à 150 degrés, nous avons obtenu la coloration, mais d'une façon inverse, c'est-à-dire qu'après quelques heures la couche superficielle du mélange offrait une coloration jaune foncé, tandis que les parties internes restaient blanches.

Ces échantillons, abandonnés pendant quatre à cinq jours à la lumière diffuse et à l'air, se décolorèrent à la surface et les parties internes présentèrent alors la teinte jaune analogue à celle que produisait la céruse.

Dans le cas du mélange d'oxyde de plomb et d'huile, on peut, ce nous semble, admettre, pour expliquer la production de la coloration jaune à la surface du mélange, que le savon de plomb se forme plus rapidement au contact de l'air et de la lumière que dans l'intérieur de la masse, et que la décoloration lente de la couche superficielle est due à la décomposition du savon de plomb par l'acide carbonique de l'air.

Note sur la préparation de l'acide perchlorique.

Sérullas a reconnu que l'acide chlorique fournit par la distillation un tiers de son poids d'acide perchlorique.

La distillation de l'acide chlorique donne, plus aisément que les procédés indiqués par Schlœsing, un produit complétement volatil et parfaitement convenable pour la séparation de la potasse.

On dissout un kilogramme de chlorate de baryte du commerce dans 4 à 5 litres d'eau tiède; on ajoute à la dissolution 322 grammes d'acide sulfurique à 66 degrés étendu de 400 à 500 grammes d'eau. La liqueur s'éclaircit rapidement; on y ajoute par tâtonnements assez d'une solution de chlorate de baryte pour que ce sel se trouve en très-léger excès. On laisse reposer jusqu'au lendemain, on syphone la liqueur limpide, on met égoutter le précipité sur un entonnoir bouché d'un tampon d'amiante, et on peut le laver une fois par décantation avec 1 litre d'eau chaude.

Toutes les liqueurs sont évaporées rapidement dans une grande capsule jusqu'à ce qu'elles n'occupent plus qu'un volume de 350 à 400 centimètres cubes, et sont transvasées chaudes, car elles cristalliseraient par refroidissement, dans une cornue à laquelle on adapte sans bouchon un ballon à long col refroidi par un courant d'air.

On soumet le liquide à une vive ébullition, et dès que des vapeurs blanches se montrent dans la panse de la cornue, on change le récipient. Le produit que l'on recueille alors renferme 130 à 140 grammes d'acide réel $Cl. O^7$, souillé d'un peu d'acide chlorique qui ne gêne pas pour son emploi, et d'un peu de chlore qu'on peut chasser par une douce chaleur.

Le rendement, rapporté à l'acide chlorique du chlorate employé, est le même que celui du premier procédé indiqué par M. Schlœsing (250 à 300 grammes de perchlorate d'ammoniaque par kilogramme de chlorate de soude). AD. PERREY.

Nous lisons dans le numéro de juin du *Bulletin de la Société de Mulhouse* qui nous arrive que, dans la séance du Comité de chimie du 14 mars, M. Rosenstiehl a annoncé qu'on trouvait actuellement dans le commerce, chez MM. Faure et Kessler, à Clermont-Ferrand, une solution concentrée à 20 degrés d'acide chlorique. Le prix étant relativement très-bas, on pourra, au moyen de cette dissolution, préparer à bon marché tous les chlorates, tels que le chlorate de baryte ou le chlorate d'aniline. Dr Q.

Action de quelques alcools monoatomiques sodés sur le camphre bromé.

Par M. R.-D. SILVA.

M. Silva a étudié l'action des alcools éthylique, propylique et isopropylique sodés sur le

camphre monobromé. Il a chauffé d'abord pendant quinze heures, entre 145 et 150 degrés, dans des tubes scellés, un mélange en proportions déterminées de camphre monobromé et d'éthylate de sodium. Les produits de la réaction ayant été distillés au bain d'huile, il a obtenu — outre l'alcool en excès — un produit solide, cristallin, doué d'une odeur particulière, et qui distillait sans décomposition entre 220 et 240 degrés. L'appareil distillatoire renfermait un résidu contenant du bromure de sodium.

Le camphre monobromé se trouvait donc attaqué, et, dans cette réaction, ou bien il s'était séparé une molécule d'acide bromhydrique sans substitution, ou bien l'atome de brome avait été remplacé par un résidu monovalent comme lui.

Dans le premier cas, le produit dérivé serait un corps non saturé répondant à la formule $C^{10}H^{14}O$ et formé d'après l'équation :

$$\underbrace{C^{10}H^{15}BrO}_{\text{Camphre monobromé.}} = \underbrace{HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}} + \underbrace{C^{10}H^{14}O}_{\text{Nouveau corps.}}$$

Dans le second cas, celui du résidu monovalent substitué à l'atome de brome, le corps engendré répondrait à la formule $C^{10}H^{15}(OC^2H^5)O$ et serait formé en vertu de l'équation :

$$\underbrace{C^{10}H^{15}BrO}_{\text{Camphre monobromé.}} + \underbrace{C^2H^5NaO}_{\text{Éthylate sodique.}} = \underbrace{NaBr}_{\text{Bromure sodique.}} + \underbrace{C^{10}H^{15}(OC^2H^5)O}_{\text{Camphre oxéthylé.}}$$

M. Silva n'a point analysé son produit ; mais il a constaté qu'il ne se combine pas avec le brome autrement que par substitution, ce qui rend très-probable sa seconde hypothèse. Cette seconde hypothèse peut être encore appuyée sur la production d'autres corps de même type, mais renfermant des radicaux alcooliques différents. Les composés qu'il a obtenus en partant des alcools propylique normal et isopropylique ressemblent beaucoup, il est vrai, à celui qui dérive de l'alcool éthylique, mais ils s'en distinguent par leurs odeurs.

M. Silva aurait voulu publier des résultats plus complets. Empêché dans son travail, il publie ceux-ci tels quels pour prendre date.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 230.)

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE F. SAVY, 77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN (près la rue Hautefeuille).

De l'urine et des sédiments urinaires. — Propriétés et caractères chimiques et microscopiques des éléments normaux et anormaux de l'urine. Analyse qualitative et quantitative de cette sécrétion. Description et valeur séméiologique de ses altérations pathologiques, etc.; par NEUBAUER et VOGEL. — Deuxième édition française, traduite sur la septième édition allemande, et annotée par le docteur L. GAUTIER. — Paris, 1877. — 1 vol. gr. in-8° de 520 pages, avec 69 figures dans le texte et 4 planches coloriées. — Prix : 10 francs.

Qu'appelle-t-on un équivalent chimique? — Critique de la chimie actuelle et moyen d'en rectifier la nomenclature; par M. F.-A. HARTSEN. — Paris 1877. In-8° de 32 pages. — Prix : 1 fr. 25 c.

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT, RUE JACOB, 53.

La plante dans les appartements; par M. H. LE LA BLANCHÈRE. — 1 vol. in-8° de 200 pages, avec 91 figures dans le texte.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

77281 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

428e Livraison. AOUT Année 1877

SOMMAIRE

Pages.

Du phylloxera et des moyens propres à neutraliser son action sur la vigne; par M. Ch. Blondeau 771

Sur de nouveaux emplois du sulfure de carbone; par M. F. Rohart. 791

Suite de la discussion entre MM. Wurtz, Sainte-Claire Deville et Berthelot 793

Sur les densités de vapeur; par M. Sainte-Claire Deville, p. 793. — Réponse de M. Wurtz, p. 796. — Sur la notation atomique. — Réponse à M. Berthelot, p. 797. — Sur la notation de Berzelius; par M. Berthelot, p. 799. — Sur l'équivalent des composés organiques ; par M. Berthelot, p. 800.

La discussion de MM. Wurtz, Deville et Berthelot; par M. Alfred Naquet 801

Contribution à la connaissance de la vératrine; par MM. Ernst Schmidt et Rud Kœppen 805

Études sur l'acide salicylique et les salicylates; par M. le professeur Germain Sée 817

Traitement du rhumatisme aigu et chronique, de la goutte et des diverses affections du système nerveux sensitif par les salicylates 817

Académie des sciences 845

SÉANCE DU 18 JUIN. — Sur la forme cristalline et les propriétés optiques du protoiodure de mercure ; par M. Des Cloizeaux. — Remarques sur l'isomorphisme au sujet de la Note précédente; par M. Berthelot. — Sur l'ouvrage de M. Yvon-Villarceau ; par M. Mouchez. — Sur l'emploi des sulfocarbonates et du sulfure de carbone dans le traitement de la vigne; par M. H. Marès. — Action réductrice du phosphore sur le sulfate de cuivre; par M. Sidot. — Observations sur quelques xanthates; par M. T.-L. Phipson. — Recherches sur le tétrachlorure de carbone et sur son emploi comme anesthésique; par M. Ch. Morel. — Sur un halo solaire; par M. Vinot. — Sur une méthode générale de synthèse d'hydrocarbures d'acétone (deuxième Note) ; par MM. Friedel et J.-M. Crafts, etc., etc. 845

SÉANCE DU 25 JUIN. — Réponse aux observations de M. Mouchez; par M. Yvon-Villarceau. — Élection de S. M. don Pedro d'Alcantara comme associé libre. — Sur l'état des vignes de Mezel; par M. Aubergier. — Sur un verre de phosphate de

Pages.

chaux; par M. Sidot. — Sur la dissociation des carbures au moyen du fil de palladium, etc.; par M. J. Coquillon. — Sur le fer nickelé de Sainte-Catherine, au Brésil; par M. Guignet. — Observations de M. Daubrée sur les météorites *monstres*. — Description de plusieurs minéraux; par M. Pisani. — Réponse aux objections élevées par M. Naudin contre le projet de mer intérieure d'Algérie; par M. Roudaire. — De la recherche des acides libres du suc gastrique; par M. Ch. Richet. — Sur la lymphe, comme agent de propagation de l'infection vaccinale; par M. Maurice Raynaud. — M. Pasteur annonce l'étude qu'il fait des virus, etc., etc. 850

Séance du 9 juillet. — Recherches sur le chloral anhydre et sur l'hydrate; par M. Berthelot. — Sur la vapeur de l'hydrate de chloral; par M. L. Troost. — Réponse à la dernière communication de M. Roudaire; par M. E. Cosson. — Élection de M. Godron comme correspondant dans la section de botanique. — Trépanation de la membrane du tympan pour un cas de surdité; par M. le docteur Bonnafont. — Sur l'état des vignes à Cognac; par M. Mouillefert. — Sur la dissociation des sels ammoniacaux en présence des sulfures métalliques; par MM. P. Clermont et H. Guiot. — Sur l'emploi du fluorure de bore comme agent déshydratant; par M. J. Landolph. — Sur la présence ordinaire du cuivre et du zinc dans le corps de l'homme; par MM. J. Raoult et H. Berton. — Sur le dosage en poids de l'ozone atmosphérique; par M. Albert Lévy, etc., etc. 853

Séance du 9 juillet. — Sur l'alcoolate de chloral; par M. Wurtz. — De la transmission électrique à travers le sol par l'intermédiaire des arbres; par M. Th. Dumoncel. — Note sur le charbon et la septicémie; par M. Pasteur. — Esquisses faites vers l'intérieur du Groënland; par M. Nordens Kiold. — Traitement par les sulfocarbonates des vignes d'Orléans; par M. F. Gueyrand. — Le paratonnerre de M. Jarriaut ne le préservant par d'un désaveu de l'Académie. — Sur un nouveau métal, le davyum; par M. Serge-Kern. — Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones; par MM. Friedel et Crafts (Suite). — Recherches sur les amandes amères; par M. Portes. — Sur le fer nickelé de Sainte-Catherine (Brésil); par M. Lunay. — Étude comparée des préparations cuivriques introduites dans l'estomac et dans le sang; par MM. V. Feltz et E. Ritter. — Le Mémoire de M. Sée sur l'acide salicylique et les salicylates. — Usage externe de l'acide salicylique; par M. A. Grellot. — Sur la recherche de l'acide salicylique dans les vins; par M. Marty 856

La chrysoline, nouvelle matière colorante jaune dérivée de la résorcine; par M. Frédéric Reverdin 860

Correction des erreurs dues aux variations de température dans la lecture des aréomètres; par M. P. Casamajor 862

Sur une nouvelle burette; par M. P. Casamajor 865

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*) 869

Zinc et cadmium; par M. C.-F. Stahlschmidt 869

De la fabrication des alcools de fruits en Russie méridionale (raisins secs, caroubes, figues, etc 877

Renseignements 878

Publications nouvelles 879

Librairie J.-B. Baillière et Fils.

Manipulations de physique. — Cours de travaux pratiques professé à l'École de pharmacie de Paris, par Henri Buignet, docteur ès-sciences, professeur de physique à l'École supérieure de pharmacie de Paris, etc., etc. — 1 vol. gr. in-8° de 800 pages, avec 268 figures intercalées dans le texte, cartonné. — Prix : 16 francs.

DU PHYLLOXERA

ET DES MOYENS PROPRES A NEUTRALISER SON ACTION SUR LA VIGNE

Par M. Charles Blondeau,
Ancien élève de l'École normale supérieure.

Parmi le grand nombre de fléaux qui, à différentes époques, ont attaqué la vigne, on n'en saurait citer aucun qui ait produit d'aussi grands ravages que ceux qui ont été exercés dans nos contrées par le puceron microscopique auquel on a donné le nom de *Phylloxera.* D'après cela on ne doit pas s'étonner de voir l'administration supérieure interroger les savants au sujet des mesures à prendre dans cette circonstance, et l'Institut, ainsi que les Sociétés d'agriculture, s'empresser de répondre à cet appel, en cherchant à opposer une barrière à cette marée montante qui menace de tout submerger. Au début de la maladie, la science a été interrogée et elle a répondu à toutes les questions qui lui ont été adressées; elle a fait connaître la cause du mal, l'insecte qui ronge les racines de la vigne, elle a étudié ses mœurs, les diverses particularités de son existence, les circonstances dans lesquelles il se trouve à la portée de nos coups, elle nous a enseigné les moyens de l'atteindre, même lorsqu'il se tient caché sous terre; et, malgré tous ces enseignements, peut-on dire que le fléau ait été entravé dans sa marche, et que ses ravages aient diminué d'intensité

Malheureusement il n'en est rien, car on est forcé de reconnaître que le mal poursuit son cours, que le rayon dans lequel il exerce sa funeste influence tend de jour en jour à s'agrandir, que le flot destructeur monte toujours, sans qu'aucune puissance humaine ait pu encore lui dire : « Tu n'iras pas plus loin. »

Après dix années d'efforts infructueux, faut-il renoncer à la lutte; faut-il se croiser les bras, et, spectateurs impassibles de notre ruine, laisser le champ libre à un misérable insecte, qui a jusqu'ici déjoué la science des chimistes les plus habiles, ainsi que les efforts des agriculteurs les plus distingués? Nous ne le pensons pas! Nous croyons, au contraire, qu'il faut redoubler d'activité pour se montrer à la hauteur du fléau qu'il s'agit de conjurer; il faut chercher à mieux interpréter les enseignements de la science, à puiser dans l'arsenal qu'elle a mis à notre disposition de nouvelles armes à l'aide desquelles on puisse avoir enfin raison d'un ennemi qui a résisté jusqu'ici à celles qu'on a employées contre lui.

C'est pour joindre nos faibles efforts à ceux de tant de savants distingués qui se sont livrés à l'étude d'un sujet qui préoccupe à un si haut degré l'attention publique que nous faisons connaître les expériences que nous avons entreprises, et les réflexions que nous suggèrent les tentatives qui ont été faites jusqu'ici, et les espérances qu'elles ont fait naître, encore bien qu'elles n'aient pas eu tout le succès qu'on était en droit d'attendre du talent de leurs auteurs.

Mais, avant de discuter la valeur des moyens préservatifs et curatifs, qui ont été proposés dans le but d'arrêter les ravages du phylloxera, qu'il nous soit permis de faire connaître l'historique de la question, de signaler l'étendue des désastres que l'insecte a occasionnés, et de dire les tentatives qui ont été faites dans le but de le détruire. Cette étude préliminaire nous paraît pleine d'intérêt, en nous faisant voir qu'un insecte imperceptible peut jeter la plus grande perturbation dans nos relations commerciales, en ruinant une des branches les plus productives de notre industrie, laquelle est en même temps le plus beau fleuron de notre couronne agricole.

I

Ce fut le 8 décembre 1867, dans une lettre adressée à M. de Falbaire, président du Comice agricole d'Aix, que fut signalée pour la première fois l'apparition d'une nouvelle maladie de la vigne, et qui fut décrite avec soin par M. Delorme, vétérinaire et propriétaire, lequel l'avait observée dans son vignoble planté en 1863 à Saint-Martin-de-Crau, village situé entre Arles et

Salon. Cette même maladie avait déjà été observée en 1865 sur le plateau de Pujaut, près Roquemaure (Gard), et presque en même temps à Floirac, près Bordeaux, mais, jusqu'alors, on ne l'avait attribuée qu'à une dégénérescence de la vigne qui amenait la pourriture de ses racines, et on désignait cette maladie sous le nom de *Pourridié*. L'opinion de M. Delorme à ce sujet fut tout autre, et pour le prouver il nous suffira de citer quelques passages de la lettre qu'il adressa au président du Comice agricole d'Aix (1) « A la fin de 1866, le fermier de mon domaine vit un certain nombre de ceps dont le feuillage avait perdu sa nuance ordinaire d'un vert foncé et, sur ces diverses feuilles, on voyait poindre une teinte rougeâtre. Étant venu sur les lieux la semaine suivante, je me rendis sur le terrain, dès que je fus informé de cet incident. Le fermier qui m'accompagnait reconnut que ce malaise prenait de l'extension, et que la presque totalité des pieds reconnus malades huit jours auparavant avaient déjà leurs feuilles rougeâtres. Bien que le mal ne me parût pas jusque-là affecter ni le bois ni le fruit, je me préoccupai cependant de cet état, qui me sembla d'autant plus grave que je ne pouvais l'attribuer à une cause isolée, puisqu'une centaine de pieds étaient frappés simultanément, et désormais je suivis sa marche et ses évolutions avec l'attention la plus minutieuse. En prenant de l'extension, le mal se propagea dans la direction générale des premiers affectés, c'est-à-dire du nord au midi, en frappant en largeur quatre ou cinq rangs, et tous les ceps atteints se trouvaient dans le voisinage les uns des autres. Les feuilles tournèrent rapidement au rouge foncé, et dès la fin du mois d'août elles étaient tombées jusqu'à la dernière. A ce moment les souches malades étaient au nombre de 200 à peu près; elles se trouvaient réunies dans un espace qui, comme je l'ai dit, se dirigeait du midi au nord sur une largeur variable de 5 à 8 mètres.

« Après la vendange le mal continua à s'aggraver, et je vis successivement les sarments se dessécher jusqu'à leur point d'insertion sur la souche. Dans les premiers jours de décembre, lorsqu'on commença à tailler, la plupart des souches étaient déjà desséchées et cassantes dans leurs parties supérieures, et plusieurs pieds étaient même privés de vie. J'eus alors l'idée de faire arracher l'une des souches dont le corps semblait jusqu'à ce moment plein de sève, afin de vérifier l'état des racines. A mon grand étonnement, je trouvai celles-ci presque aussi malades que les extrémités supérieures, puisque déjà plusieurs de ces racines étaient mortes. Sur quelques-unes, une légère pression entre le pouce et l'index suffisait pour en détacher l'épiderme. Leur tissu était de couleur très-foncée, noirâtre, et elles cassaient aussi facilement que le bois sec.

« Dès la fin de février, toutes les souches malades étaient mortes. Dans le même intervalle et pendant toute la saison d'hiver, la maladie n'avait pas cessé de s'étendre dans toutes les directions, mais toujours de proche en proche, sans qu'aucun signe révélateur ait décelé ses progrès, jusqu'au moment de la première pousse. Sur les pieds où la maladie était le plus avancée, les jets étaient malingres et grêles, et la plupart ne portaient pas de fruits. Pendant l'été, le mal a continué à s'étendre, en suivant toujours le même mode de propagation, c'est-à-dire, par le voisinage immédiat. En septembre dernier, au moment de la récolte, les pieds morts ou malades occupaient une étendue de 5 hectares environ, et leur produit était à peu près nul.

« Ne sachant trop quels moyens employer contre une maladie aussi grave et aussi promptement mortelle, et considérant d'ailleurs qu'elle s'est surtout propagée de proche en proche et par le voisinage immédiat, je me suis décidé à faire arracher dans une pièce tous les ceps atteints, etc. »

Tel est en résumé le contenu de la lettre qui précise si bien les caractères de la nouvelle maladie, et qui, adressée le 8 décembre 1867 au Comice agricole d'Aix, constitue le premier document publié sur une question qui, depuis, a si vivement préoccupé l'attention publique. Dans cette lettre, M. Delorme appelle la vigilance des viticulteurs sur une maladie qu'il déclare très-grave, qu'il fait parfaitement connaître dans son origine et son développement, et

(1) Cette lettre n'était qu'une réponse au président du Comice agricole d'Aix, qui lui avait demandé des renseignements sur la nouvelle maladie de la vigne dont on commençait à s'occuper dans le pays.

qui devait plus tard donner naissance à tant de discussions intéressantes sur la cause qui la produit et sur les remèdes à lui appliquer.

Mais, sous ce rapport, M. Delorme prit encore l'initiative, car il ne se borna pas à signaler la nouvelle maladie de la vigne, il voulut en connaître la cause et les moyens de guérison qu'il convenait d'adopter.

Dans une seconde communication, adressée également au Comice agricole d'Aix et datée du 5 août 1868, il revient sur le caractère contagieux de la maladie et écrit les lignes suivantes : « Je savais, depuis plusieurs mois, comme vous me l'aviez annoncé, que cette terrible maladie de la vigne, que j'ai vue en quelque sorte naître en Crau, il y a deux ans, s'était montrée sur les vignes de Saint-Remy. Elle s'est en outre propagée dans une foule d'autres localités, je l'ai vue dans plusieurs communes des environs, j'ai constaté qu'elle se présente toujours sous le même aspect et qu'elle affecte partout la même physionomie ainsi que les mêmes caractères. Quant à la Crau, où elle paraît avoir débuté, elle a déjà pris des proportions effrayantes. J'estime qu'elle a maintenant déjà frappé de mort plus de 50 hectares de nos meilleures vignes. M. Rendu, inspecteur général de l'agriculture, qui s'est transporté dans les localités infectées, a constaté lui-même que cette maladie était bien une affection morbide nouvelle, dont, à sa connaissance, aucun auteur n'avait parlé. »

A la suite des communications de M. Delorme, adressées au Comice agricole d'Aix, le président de ce Comice, M. de Falbaire, appela l'attention des viticulteurs sur cette maladie spéciale, inconnue, dont les effets paraissaient si graves, et les engagea à en surveiller la marche et à apporter leur contingent d'observations pour définir le mal, sa nature et sa cause ; enfin, pour trouver le moyen d'y porter remède.

Le Comice de Carpentras, répondant à cet appel, recourut aussitôt aux lumières d'un savant viticulteur de l'Hérault, lequel constata, dans le département de Vaucluse, le même genre de maladie que celui qui venait d'être signalé dans les Bouches-du-Rhône. Ce savant, sous l'influence d'idées préconçues, n'hésita pas à déclarer que cette maladie n'avait d'autre cause que l'action morbide du froid et de la sécheresse combinés. Cette opinion qui, du reste, avait été adoptée par un célèbre agriculteur de Vaucluse, M. le comte de Gasparin, n'avait pas paru suffisante aux intéressés qui se trouvent placés au centre de l'infection et qui, tous propriétaires dans les plaines de la Crau ou dans Vaucluse, résolurent de s'adresser directement à la Société d'agriculture de l'Hérault, pour obtenir à ce sujet une réponse plus satisfaisante et plus précise. Cette Société s'empressa de nommer une Commission spéciale chargée d'aller étudier la question. Cette Commission se composait de MM. Gaston Bazille, Planchon et Sahut, auxquels vinrent s'adjoindre MM. de l'Epine et Bedel. Le résultat des études de ces savants naturalistes ou viticulteurs les conduisit à se former une opinion bien différente de celle qui consistait à attribuer la maladie de la vigne à l'intempérie des saisons ou au défaut de culture. Ils constatèrent en effet que tout le mal était dû à la présence d'une myriade de petits insectes qui avaient envahi les racines de la vigne et se nourrissaient à ses dépens.

Cette opinion ne fut pas partagée par M. Delorme, qui chercha à la combattre en s'appuyant sur des observations qu'il avait eu l'occasion de faire dans les lieux mêmes où il avait découvert, pour la première fois, la maladie dont il était question. Ayant fait arracher quelques ceps situés dans son domaine de la Crau, lesquels présentaient des indices certains de la maladie, et ayant examiné, avec le plus grand soin, les racines à l'aide d'une forte loupe, il ne parvint pas à découvrir la présence d'un seul puceron et se crut autorisé, par cela même, à conclure que ce n'était pas à un insecte qu'il fallait attribuer la cause de la maladie, mais bien à quelque vice d'organisation de la plante.

Conduit par cette idée, M. Delorme se mit à disséquer un grand nombre de ceps malades, et crut reconnaître qu'ils présentaient dans leur moelle intérieure une altération à laquelle il attribua l'origine de la maladie dont il avait été le premier à constater les dangereux effets. Sur les deux cents ceps environ soumis ainsi à son examen, il remarqua un point où la moelle prenait une teinte noire très-foncée, et qui contrastait vivement avec la nuance normale de cet organe qui est d'un rouge jaunâtre. Malgré que le fait qu'il signale se fût reproduit dans tous les ceps malades qu'il avait soumis à son examen, M. Delorme n'en conclut

pas moins, dans une troisième communication qu'il adressa également au Comice agricole d'Aix, que les causes de la nouvelle maladie de la vigne sont encore aussi peu connues que sa nature et son siége, et il ajoute : Nous ne sommes pas plus avancés en ce qui concerne son traitement, et, comme preuve, il cite l'insuccès d'un moyen chirurgical qu'il avait cru pendant un certain temps devoir être efficace pour restituer à la vigne sa force de végétation primitive. Ce procédé consistait à récéper la vigne malade au niveau du sol à l'époque où elle avait déjà poussé de longs et vigoureux sarments. Les ceps qui avaient perdu une partie de leur feuillage, et dont les sarments commençaient à se flétrir dans leurs parties supérieures, avaient, sous l'influence de ce traitement, poussé au mois de juin de nouveaux jets de 25 centimètres de longueur, et portaient un feuillage offrant tous les caractères de la santé. Mais ce n'était là qu'une apparence trompeuse, car ces nouveaux sarments éprouvèrent le sort des premiers, et, dès le mois de juillet, les nouvelles feuilles jaunirent à leur tour, et tombèrent bientôt. Les jets eux-mêmes se flétrirent, et la maladie, qui un instant avait paru enrayée, suivit son cours, et les ceps qui les portaient furent frappés de mort.

M. Delorme signale, dans sa nouvelle communication, un moyen de guérison qu'on a beaucoup préconisé dans ces derniers temps : nous voulons parler de la submersion du sol qui porte la vigne. Il fit, en effet, l'observation que dans un champ complétement envahi par la maladie, et dans lequel les ceps étaient dépouillés de leur feuillage dès le mois de juillet, reprenaient en partie leur parure primitive, lorsqu'à cette époque ils étaient arrosés à profusion et presque inondés. « Malheureusement, dit-il, cette amélioration apparente ne se soutint pas, et l'année suivante les ceps dont on n'avait pas renouvelé l'arrosage périrent comme ceux qu'on n'avait pas arrosés. »

A la suite de ses divers essais, M. Delorme en arrive à conclure de la manière suivante : « Je crains, dit-il, que les succès annoncés jusqu'ici par divers expérimentateurs ne soient qu'éphémères, et qu'au lieu d'avoir obtenu une amélioration réelle, on n'ait constaté qu'un simple phénomène de rémittence, né en pleine révolution morbide, sous l'influence d'une réaction naturelle et spontanée de l'organisme. »

M. Delorme est ainsi conduit à se demander si la maladie est absolument incurable, et si tous les essais tentés peuvent être considérés comme inutiles, et il répond à cette question de la manière suivante : « Ce n'est pas là ma pensée, et en formulant des doutes assez fondés sur l'efficacité réelle des moyens qu'on a vantés dans ces derniers temps, je n'en conclus nullement que le problème dont nous cherchons la solution doive rester à tout jamais insoluble. »

Dans une dernière communication qui porte la date du 30 décembre 1868, M. Delorme s'attache à combattre l'opinion qui attribue la cause de la maladie de la vigne à la pourriture de ses racines, opinion que M. Marès, le savant viticulteur de Montpellier, cherchait alors à faire prévaloir.

Cette altération que j'ai vue, disait M. Delorme, même sur des ceps où la maladie n'avait pas encore pris beaucoup de gravité, ce qui se présente assez fréquemment, paraît-il, puisqu'un viticulteur de grand mérite, M. Marès, l'a prise pour base de son opinion sur la nature de l'état morbide nouveau, n'est point cependant un caractère constant de cette affection. Ainsi, dans le travail que j'ai publié dans le courant de septembre, j'ai dit, avec la certitude d'affirmer un fait hors de contestation pour les vignes que j'avais sous les yeux : je n'ai trouvé nulle part de racines pourries, si ce n'est dans les lieux humides où les radicelles les plus ténues et, par conséquent, les premières privées de vie, avaient éprouvé un commencement de décomposition. Il me paraît donc bien avéré que la pourriture des racines ne saurait être ni la cause première, ni le siége initial, ni même le caractère essentiel d'une maladie qu'on trouve tout aussi grave, tout aussi mortelle, alors que les racines sont presque entièrement préservées de cette altération.

Quelle peut donc être la cause de cette altération de racines que l'on observe cependant dans un grand nombre de ceps atteints de la maladie ? M. Delorme avoue qu'il l'ignore, mais il lui paraît à peu près certain que la décomposition des racines est la conséquence de l'humidité du sol, qui aggrave le mal plutôt qu'il ne le fait naître, c'est-à-dire que le mal, en éteignant la vie dans les racines et les livrant ainsi à l'empire des affinités chimiques, la

pourriture les envahit d'autant plus facilement, que, déjà altérés dans leur composition intime par l'influence de la maladie, elles se trouvent sous l'influence d'une température plus douce et dans un sol plus saturé d'humidité. D'après cela la pourriture des racines ne serait pas la cause, mais bien la conséquence de la maladie.

Il est vraiment fâcheux que M. Delorme se soit refusé à reconnaître que le puceron microscopique, qu'il avait eu cependant l'occasion d'observer sur les racines atteintes de la maladie, était la cause du mal qu'il avait été le premier à décrire, car alors il se serait fort bien expliqué comment les attaques de cet insecte, en mettant les racines dans l'impossibilité de fonctionner, les faisaient périr et, par suite, les exposaient à l'action de la pourriture qui ne tarde pas à attaquer toute substance privée de vie lorsqu'elle est enfouie au sein de la terre. Sans cette circonstance, le savant viticulteur arlésien aurait parfaitement fait connaître l'étiologie et la pathologie de la maladie qu'il avait découverte, et il aurait par là même rendu inutiles une foule de discussions qui plus tard ont eu lieu sur le même sujet.

Les diverses communications faites par M. Delorme au Comice agricole d'Aix prouvent combien ce savant viticulteur avait profondément étudié la question, et démontrent qu'il avait fait des observations dont l'exactitude a été reconnue par ceux qui se sont occupés plus tard du même sujet, lesquels ne doivent être considérés que comme les continuateurs du savant arlésien, qui leur avait indiqué la voie qu'ils devaient suivre pour arriver à la solution du problème qu'il venait de poser.

Nous avons vu précédemment que la Commission chargée par la Société d'agriculture de l'Hérault d'aller examiner les vignes situées à Saint-Remy, atteintes de la maladie signalée par M. Delorme, avait constaté la présence du puceron sur les racines. M. Planchon, qui faisait partie de cette Commission, se livra d'une manière toute spéciale à l'étude de cet insecte, et fut conduit, par suite de ses recherches, à lui attribuer l'origine de la maladie signalée. Cette opinion ne fut pas partagée par M. Marès, qui faisait également partie de cette Commission, et de là naquit une discussion des plus intéressantes qui eut lieu au sein de la Société d'agriculture de Montpellier, et à laquelle prirent part un grand nombre de ses membres. La Commission, instituée dans le but spécial d'étudier tout ce qui se rattachait au phylloxera, se partagea en deux fractions égales à la tête desquelles se trouvaient, d'un côté, M. Planchon, de l'autre M. Marès : le premier, admettant que la maladie de la vigne provenait uniquement de la présence du puceron sur ses racines, le second lui assignant une tout autre cause.

Voici en quels termes s'exprime le rapporteur de la première portion de la Commission dans un Mémoire qu'il adresse au ministre de l'agriculture et du commerce :

« Nos recherches et nos observations nous donnent la certitude que le phylloxera tue la souche, comme le puceron souterrain de la racine de la laitue tue cette plante, comme le puceron lanigère épuise le pommier. Supprimez cet insecte, et vous conserverez les plantes qu'il attaque et dont il est le destructeur. Nous ne nions pas néanmoins qu'il ne puisse exister des influences ou des conditions particulières qui soient de nature à activer ou à ralentir la destruction de la vigne par le puceron ; mais quand la vigne est attaquée par d'autres parasites, la pyrale, la cochylis, l'eumolpe ou l'altise, nous poursuivons uniquement l'insecte, et cela suffit à rendre à la vigne la vigueur que ses attaques lui avaient enlevée. »

Voici ce que répondent à ces assertions les membres de la fraction opposante, présidée par M. Marès :

« Nous admettons avec vous que le phylloxera est la cause visible du mal et qu'il constitue avec la pourriture des racines le caractère spécial de la maladie ; mais nous admettons également les causes générales qui agissent sur la vigne et la prédisposent aux attaques de l'insecte. Ces causes sont pour nous l'influence des milieux, c'est-à-dire celles qui dépendent des intempéries et du terrain. Pourquoi alors circonscrire les recherches sur un seul point par lequel elles ne pourront peut-être pas aboutir ? C'est dans les conditions de sol, de climat, de température, de cépages, que nous croyons pouvoir trouver l'indication des moyens préservatifs ou curatifs, sans négliger toutefois ceux qui peuvent atteindre l'insecte. Nous ne prétendons pas néanmoins remonter jusqu'à la cause initiale, ce qui nous conduirait à l'examen de théories que nous ne voulons pas aborder ici. »

La divergence d'opinions qui s'était manifestée au sein de la Commission de Montpellier se reproduisit parmi les membres de la Société Lnnéenne de Bordeaux, à l'époque où son invasion dans la Gironde mit la question du phylloxera à l'ordre du jour.

La question en litige, le phylloxera considéré comme cause ou effet, ne paraissait pas devoir être de sitôt résolue, puisqu'elle divisait des observateurs aussi distingués que ceux qui faisaient partie des Sociétés savantes dont nous venons de parler, lorsque M. Planchon, qui avait découvert et décrit le phylloxera, vint apporter tant de preuves à l'appui de son opinion qui consistait à considérer le phylloxera comme cause unique de la maladie, qu'il fallut bien, bon gré, mal gré, se ranger à son avis.

Voici une expérience à laquelle il n'y a rien à objecter et au moyen de laquelle M. Planchon établit parfaitement l'exactitude de l'opinion qu'il soutient.

Après avoir placé dans un vase en terre une bouture de vigne enracinée et l'y avoir laissée séjourner pendant un temps suffisant pour que cette bouture ait pu produire des rameaux bien développés, lesquels étaient une preuve de la vitalité et de la force végétative du cep soumis à l'expérience, M. Planchon fit parvenir dans le sol un certain nombre de phylloxeras trouvés sur les racines d'une vigne envahie par la maladie, et au bout de quelque temps, le cep, qui végétait avec vigueur dans le vase où il était planté, donna des signes évidents de malaise; ses feuilles jaunirent et tombèrent bien avant l'époque à laquelle la vigne se dépouille de son feuillage, et si on eût laissé l'expérience se continuer pendant plus longtemps, nul doute que le cep n'eût fini par succomber. Ayant fait pénétrer par voie d'arrosage un insecticide dans le sol contenu dans le vase, il parvint ainsi à détruire l'insecte qui s'y tenait caché, et il parvint ainsi à restituer au végétal sa vigueur primitive, de telle sorte que, l'année suivante, il poussa de nouveaux bourgeons et se recouvrit de feuilles; en un mot, il ne parut nullement se ressentir des suites de l'épreuve à laquelle il avait été soumis l'année précédente.

Cette expérience était concluante; aussi a-t-elle entraîné toutes les convictions, et aujourd'hui il est généralement admis que l'origine de la maladie provient de l'insecte qui ronge les racines, et que, pour la guérir, il suffit de détruire le parasite qui se nourrit à ses dépens.

Ce premier point établi, il en restait un second à élucider : il s'agissait de savoir si le puceron, qui cause de si grands ravages dans les vignobles, était indigène ou exotique. Ici encore les avis étaient partagés; mais l'opinion de la plupart des savants, corroborée de celle si imposante de M. Planchon, était que cet ennemi de la vigne a été tout récemment importé d'Amérique, où il est indigène, et où il a détruit tous les cépages européens que l'on a cherché à y naturaliser. On ne saurait, en effet, admettre que si le puceron destructeur était d'origine européenne, il n'eût manifesté son existence que dans ces derniers temps, et qu'on eût méconnu la gravité de la maladie à laquelle il donne naissance, à tel point qu'on n'ait pas même cherché de remède à un mal dont cependant les effets sont trop graves pour avoir échappé longtemps à la vue des cultivateurs.

II

Actuellement que l'on connaît l'insecte qui porte la désolation dans nos vignobles, il convient de rechercher par quels moyens il parvient à détruire le végétal dans les racines où il va puiser les éléments de sa nutrition. On a dit, on a même généralement admis que, lorsque les phylloxeras sont parvenus sur les racines qu'ils jugent les plus convenables pour y fixer leur résidences, lesquelles sont les plus récemment formées, et, par suite, les plus tendres, ils y enfoncent la trompe dont ils sont munis, et à l'aide de laquelle ils aspirent les sucs contenus dans leur intérieur, afin de les faire servir à leur propre alimentation. Comme la sève est loin d'être complétement absorbée par l'insecte, l'excédant s'extravase par les orifices que sa piqûre a produites à la surface des racines, et c'est à cette sève ainsi extravasée que l'on attribue la formation de ces protubérances, de ces nodosités, que l'on observe sur les racines attaquées par les phylloxeras. C'est à ce détournement, à cet épanchement de la sève que l'on attribue l'affaiblissement de la vigne, qui ne reçoit plus alors les éléments propres à la substanter, et qui finit à la longue par mourir de faim.

Cette interprétation du moyen par lequel le phylloxera parvient à frapper de mort le végétal qui le nourrit, donne prise à plusieurs objections qui se présentent naturellement et que nous allons citer. D'abord, il est impossible qu'avec le faible instrument dont le phylloxera dispose, il puisse atteindre à la profondeur à laquelle la sève circule, et en second lieu, les lésions qu'il parvient à faire aux racines ne peuvent pas permettre à la sève de s'épancher par les orifices qui résnltent de ses piqûres.

L'étude anatomique de l'instrument dont se sert l'insecte pour aspirer les sucs qui doivent servir à le nourrir, prouve qu'il n'est pas destiné à perforer des tissus qui ont une certaine épaisseur, et qui présentent même une certaine résistance. Ainsi, quand on examine au microscope cet organe d'une si faible dimension, on trouve qu'il est formé par plusieurs parties dont l'ensemble ne possède aucune consistance. Cette trompe, dont la longueur atteint à peine $^1/_{10}$ de millimètre, est formée de trois soies dont la plus forte occupe le centre et est percée à son intérieur d'un trou longitudinal, tandis que les deux autres situées latéralement, et plus courtes que la soie centrale, ne présentent pas cette particularité. Leur ensemble forme un fil brun qui se recourbe sur lui-même, et rien dans sa nature ni dans sa disposition n'indique un appareil perforateur.

Mais en admettant même qu'à l'aide de sa trompe l'insecte puisse atteindre le point dans lequel la sève circule, on ne parviendrait pas encore à expliquer comment elle peut s'écouler par les orifices pratiqués par le phylloxera, avec une telle abondance qu'elle suffise à épuiser le végétal. Tous les jours on voit les racines des plantes, lacérées par la transplantation, réparer les blessures graves qui leur ont été faites dans cette opération, et reprendre au bout de peu de temps leur vigueur primitive, qui leur permet, comme par le passé, de contribuer à la nutrition du végétal. D'ailleurs une expérience directe suffit à établir que les raisons que l'on donne de l'affaiblissement de la plante ne sauraient être admises. Si l'on met à nu une des radicelles de la vigne, et qu'après l'avoir criblée de petits trous au moyen d'une aiguille très-fine que l'on fait pénétrer jusqu'au centre, et qu'à la suite de cette opération, on vienne à la replacer en terre, on la voit reprendre au bout de peu de temps, et on n'observe pas qu'il se soit formé à sa surface de ces nodosités, de ces protubérances qui recouvrent les racines de la vigne attaquées par le phylloxera. En raison de ces faits, on est bien forcé de chercher une autre explication pour pouvoir rendre compte de la cause qui fait périr la vigne à la suite des piqûres de l'insecte qui s'attaque à ses racines.

Nous avons reconnu que le phylloxera était doué de la faculté de produire une substance corrosive et vénéneuse qui, déposée sur la racine, détermine le gonflement des cellules qui en forment l'épiderme, jusqu'au point de les faire éclater, ce qui permet à l'insecte d'aspirer les sucs qu'elles contiennent et de s'en nourrir. La déformation des parties superficielles ayant lieu par ce moyen, et les parties sous-jacentes étant mises à découvert, l'insecte peut atteindre peu à peu les parties les plus profondes, et, de proche en proche, parvenir à déformer la racine et y produire des renflements qui la rendent impropre à remplir ses fonctions.

Cette action du virus phylloxérique permet de rendre compte de la déformation des cellules, ainsi que de la production des protubérances et des nodosités qui se forment à la surface des racines, déformations qui, en les frappant de mort, les empêchent de remplir leurs fonctions et les réduisent à l'état de matière inerte, dont la pourriture ne tarde pas à s'emparer avant de les faire disparaître. Ce serait donc à l'action d'un virus toxique que le phylloxera sécrète que seraient dus les effets véritablement incroyables produits par cet insecte sur la vigne, dont il détruit les organes essentiels à son développement. Ce qui tend à nous confirmer dans cette manière de voir, c'est que des pucerons beaucoup plus volumineux et bien mieux armés que le phylloxera, mais qui n'ont pas à leur disposition un agent aussi énergique, sont loin de produire de semblables désordres sur les végétaux exposés à leurs attaques. Ainsi les pucerons qui se pressent en foule innombrable autour d'un bouton de rose, détournent une partie de la sève qui était destinée à le nourrir, sans empêcher ce bouton d'éclore, et la fleur s'épanouit sans paraître se ressentir nullement des blessures faites à son pédencule par les milliers d'insectes qui viennent y puiser leur nourriture.

D'après ce que nous venons de dire, on est conduit à admettre l'existence de deux espèces

de pucerons, les uns venimeux, les autres non venimeux. Les premiers produisent sur les plantes les effets les plus désastreux en amenant une déformation complète des organes sur lesquels s'exerce leur action, et les mettant ainsi dans l'Impossibilité de remplir leurs fonctions. Quant aux autres, leur action se borne à détourner une partie de la sève à leur profit, et cela sans causer de graves lésions dans l'économie du végétal.

Parmi les pucerons venimeux, nous signalerons le *puceron lanigère* dont la piqûre amène la déformation des parties lésées et produit sur les rameaux du pommier des nodosités tout à fait comparables à celles qui se forment à la surface des racines de la vigne attaquée par le phylloxera, et qui, comme ces dernières, amènent la mort du végétal. Nous placerons dans la même catégorie le puceron qui attaque les feuilles du pêcher, et dont la piqûre les fait se crisper et produire cette déformation que l'on nomme *cloque*, laquelle constitue pour le végétal une maladie mortelle. Chez ces insectes, ainsi que dans une foule d'autres que nous pourrions citer, il est impossible d'attribuer les altérations qu'ils font éprouver aux organes des végétaux, et, par suite, leur mort, aux lésions qu'ils produisent, si ces blessures n'étaient aggravées par l'action d'un agent chimique énergique qui, portant son action sur le tissu cellulaire de la plante, provoque le gonflement des cellules et les fait éclater, afin qu'elles puissent livrer leur contenu à l'avidité des insectes qui en font leur nourriture.

Notre opinion se trouve confirmée par les recherches récentes de M. Foëz à ce sujet. Dans une Note récente adressée à l'Académie des sciences, le savant professeur de Montpellier s'exprime ainsi : « Je crois que l'on peut donner des faits que j'ai observés l'explication suivante : les choses se passent près du point piqué comme si un acide, excrété par l'insecte ou provenant de la désorganisation des tissus déchirés, intervenait pour coaguler le protoplasma et transformer la fécule en glucose. Les matériaux dissous du protoplasma ne tardent pas alors à affluer vers les cellules pour remplacer celui qui y a été précipité. Sur le passage de ces courants convergents, des tissus nouveaux ne tardent pas à se former avec l'aide de ces éléments et de la fécule rendue soluble. »

Encore bien que nous soyons d'accord avec M. Foëz sur la cause première de la déformation des tissus, nous ne partageons pas son opinion au sujet de la manière dont s'opère cette déformation. Nous ne pensons pas que la coagulation du protoplasma puisse donner naissance à de nouveaux tissus, et si cette coagulation avait lieu, l'insecte ne pourrait y puiser sa nourriture, et nous avons quelque peine à comprendre comment de nouveaux tissus peuvent se former dans les conditions où les anciens se désorganisent. Nos observations nous portent à considérer ce qui se passe dans les cellules comme un simple gonflement produit par le venin de l'insecte, qui peut même quelquefois les faire éclater, et à la suite duquel un épanchement du protoplasma a lieu, dont l'effet est de réunir les cellules qui ont résisté, d'en former ainsi un tissu amorphe qui ne tarde pas à être recouvert par l'épiderme régénéré, et dont l'ensemble constitue des espèces de nodosités analogues à celles qui se forment dans l'intérieur du bois à la suite d'une déformation des cellules produite par une cause qui est encore mal connue.

Semblables à tous les animaux vénéneux, dont le virus est d'autant plus dangereux que le climat qu'ils habitent jouit d'une température plus élevée, le phylloxera exerce par sa piqûre un effet d'autant plus désastreux sur les racines de la vigne, que la chaleur du sol est plus intense. Ainsi nous avons eu occasion d'observer dans le département du Rhône que la propagation du phylloxera y est moins rapide, et que ses effets y sont moins destructeurs que dans le midi de la France.

En consultant les cartes dressées par M. Duclaux, sur lesquelles il a tracé la marche envahissante de l'insecte dévastateur, on peut voir que les pays envahis diminuent d'étendue à mesure qu'ils avancent vers le Nord. En effet, la surface des localités contaminées représente un grand triangle dont la base s'appuie sur les côtes de la Méditerranée, et dont le sommet se trouve sur les confins de la Bourgogne; d'un autre côté, en tenant compte de la température moyenne des contrées envahies, on observe que partout où cette température surpasse 12 degrés, les ravages causés par le phylloxera sont bien plus graves et s'étendent beaucoup plus loin que lorsque cette température est inférieure à la limite que nous venons d'indiquer. Dans ces dernières régions la fécondité du phylloxera diminue, les colonies

souterraines auxquelles il donne naissance sont moins nombreuses, et le virus qu'il sécrète possède moins d'énergie.

Quelques chimistes ont prétendu que la nature de la sève se trouvait modifiée par l'action qu'exerce le phylloxera sur les racines de la vigne, et les analyses si précises de M. Boutin ont prouvé, en effet, que les éléments essentiels à la nutrition de cette plante diminuent notablement dans le suc contenu dans les racines phylloxérées. Mais une chose qui doit surtout appeler l'attention des physiologistes, c'est que le sucre qui existait à l'état de saccharose dans les racines saines, se trouve à l'état de glucose dans les racines phylloxérées. Cette circonstance ne peut s'interpréter qu'en admettant que l'insecte parvient à introduire dans la sève un principe capable d'opérer cette transformation. Or, nous avons dit que le puceron de la vigne produit la déformation des cellules en faisant parvenir dans leur intérieur un poison de nature acide qui détermine leur gonflement et même leur rupture, et il ne serait pas impossible que le virus, introduit ainsi dans l'organisation végétale, agît sur le sucre de manière à produire la transformation que nous venons de signaler.

Nous avons cherché à nous assurer si ce qui n'était au premier abord qu'une vue de l'esprit, une simple hypothèse, ne serait pas l'expression de la vérité. Nous prîmes des racines saines et fraîches, et, après les avoir coupées en morceaux, nous les additionnâmes d'eau distillée que nous portâmes à l'ébullition, et que nous maintînmes dans cet état pendant cinq minutes environ. Le liquide étant refroidi, nous le filtrâmes, et, au moyen de la liqueur de Fromherz, nous cherchâmes à y constater la présence du glucose. Cette liqueur n'ayant donné lieu à aucune précipitation d'oxydule de cuivre, ce résultat négatif nous prouva que le sucre contenu dans les racines ne se trouvait pas à l'état de glucose.

Ce premier résultat, confirmatif des expériences de M. Boutin, une fois obtenu, nous dûmes rechercher si les phylloxeras ne contiendraient pas en eux-mêmes quelque principe capable d'opérer la transformation de la saccharose en glucose. Pour le reconnaître, nous avons fait dissoudre, comme dans le cas précédent, une certaine quantité des principes contenus dans les racines fraîches d'une vigne non attaquée par le phylloxera, et, après y avoir ajouté un certain nombre de ces insectes pris sur les racines d'une vigne malade et en avoir maintenu le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes, nous le laissâmes refroidir, et, après filtration, nous le soumîmes à l'épreuve de la liqueur cupro-potassique. Dans cette circonstance, nous obtînmes un abondant précipité d'oxyde de cuivre servant à la fois à nous prouver que le sucre contenu dans les racines avait changé de nature, et que cette transformation était due à quelque principe contenu dans le phylloxera, lequel n'était autre, suivant nous, que le virus sécrété par le puceron, et qui produit le gonflement et la rupture des cellules sur lesquelles il le déverse.

Cette expérience, encore bien qu'elle ne nous fournisse pas une démonstration complète de notre manière de voir, parce que n'étant pas parvenu à isoler le virus que produit l'insecte, nous avons été forcé d'employer l'insecte lui-même, est cependant assez concluante pour nous porter à penser que le virus du phylloxera s'introduit dans la sève, et que c'est à la présence de ce poison que sont dus ces cas foudroyants que l'on observe dans certaines circonstances, lesquels, dans l'espace de quelques jours, font tomber toutes les feuilles, flétrissent les grappes arrivées à la maturité, et amènent la mort de ce végétal comme si on l'eût empoisonné.

III

Actuellement qu'il est bien établi que la maladie de la vigne est due à la présence du phylloxera sur ses racines, le remède est tout indiqué : il suffit de faire disparaître l'insecte dont la piqûre est mortelle pour guérir le végétal. En effet, comme l'ont dit avec tant de raison les anciens : *Sublata causâ tollitur effectus.*

Mais ce remède efficace, nous le possédons, car nous avons à notre disposition les insecticides les plus énergiques, lesquels doivent pouvoir exercer leur action toxique à l'égard du phylloxera aussi bien qu'envers tous les autres insectes auxquels ils donnent la mort; mais comme ce dernier se tient caché à une certaine profondeur dans le sol, la difficulté qui se présente tout d'abord paraît être de faire parvenir jusqu'à lui l'agent toxique. Ce n'est

pas malheureusement la seule difficulté que l'on rencontre lorsqu'on cherche à faire disparaître le terrible puceron, et qui ait empêché la réussite des divers procédés employés dans le but de l'atteindre. On a encore à lutter contre une difficulté plus grande et contre laquelle les moyens les plus énergiques de destruction se sont montrés impuissants : nous voulons parler de l'inépuisable fécondité du puceron destructeur, fécondité qui est telle qu'il suffit qu'un seul phylloxera ait pu parvenir à se soustraire à l'action de l'insecticide pour qu'en peu de temps il ait réparé, par de nouvelles générations, les pertes qu'ont éprouvées les anciennes. On peut trouver le moyen d'éloigner le phylloxera d'une vigne, mais on ne peut espérer de le détruire complétement.

Nous nous sommes convaincu de l'impossibilité où l'on est de faire disparaître complétement le phylloxera de nos vignobles, en constatant la même impossibilité à l'égard d'un puceron bien plus facile à découvrir, en ce qu'il se tient sur les rameaux d'un arbre, et qui, par là même, est bien plus facile à atteindre par les agents de destruction dirigés contre lui : nous voulons parler du *puceron lanigère*, qui s'attaque aux rameaux du pommier sur lesquels il produit les mêmes effets que le phylloxera sur les racines de la vigne. Nous avons cherché à débarrasser complétement un de ces arbres du puceron qui rongeait ses jeunes pousses, et qui aurait fini par le faire périr, si on n'avait trouvé un moyen de le délivrer de son ennemi. Nous employâmes dans ce but une fumigation faite à l'aide de la vapeur d'eau bouillante, mélangée à la vapeur de pétrole, et, sous l'influence de cet insecticide énergique que nous eûmes soin d'injecter partout où nous apercevions la moindre trace de cette enveloppe lanugineuse dont l'insecte se recouvre pour échapper aux intempéries des saisons, nous pouvions concevoir l'espoir fondé d'avoir fait disparaître la cause de la maladie qui avait atteint l'arbre sur lequel nous expérimentions. Ce qui nous confirmait dans cette espérance, c'était de voir que l'arbre attaqué avait repris, au bout de quelque temps, son ancienne vigueur, qu'il avait poussé de nouvelles branches, et qu'à la fin de la saison, il ne paraissait plus se ressentir des atteintes de son ennemi. Mais au printemps suivant, nous vîmes de nouvelles taches se former, lesquelles allèrent continuellement en augmentant, et avant la fin de l'année, l'arbre était recouvert comme par le passé de cette végétation lanugineuse, indice certain de la présence du puceron, lequel s'était multiplié au point d'envahir tous les rameaux. Quelques pucerons avaient échappé à l'action de la vapeur insecticide, et cela avait suffi pour qu'en peu de temps ils eussent donné naissance à une génération assez nombreuse pour recouvrir les branches de l'arbre sur lequel nous avions expérimenté. D'après cela, on doit comprendre combien il est difficile, pour ne pas dire impossible, de détruire le phylloxera qui est à peine visible, qui se tient caché dans le sol à de très-grandes profondeurs, et qui possède une puisssance de reproduction au moins égale à celle du puceron lanigère.

Cependant, ce fut dans l'espoir de débarrasser radicalement la vigne de son ennemi acharné que furent entreprises les premières tentatives dirigées contre le phylloxera, et on employa dans ce but des insecticides tellement énergiques et en telle quantité que, non-seulement on parvint à atteindre l'insecte, mais encore on frappa de mort le végétal qu'on avait intention de protéger. Au nombre des insecticides sur lesquels l'attention se porta en premier lieu, se trouvait le sulfure de carbone que des praticiens distingués, tels que M. Monestier, crurent devoir employer pour combattre l'ennemi de la vigne ; mais à l'origine, on fit usage de cet agent énergique avec si peu de discernement, qu'il fut réputé aussi nuisible à la vigne que l'insecte lui-même. Aussi ces expériences jetèrent-elles un grand discrédit sur une substance que l'on reconnut plus tard être celle qui était la plus capable de s'opposer à la marche envahissante du fléau ; mais ce fut seulement alors qu'on eut constaté qu'il fallait user de cette substance avec la plus grande circonspection et n'employer que de faibles doses pour atteindre le but proposé, c'est-à-dire de détruire l'insecte sans porter tort au végétal.

Le sulfure de carbone est l'insecticide le plus généralement employé aujourd'hui à la guérison de la vigne, et il est redevable de cette préférence à plusieurs propriétés importantes qu'il possède presque exclusivement. D'abord c'est un insecticide des plus énergiques, et MM. Max. Cornu et Mouillefert, qui ont expérimenté sa puissance sous ce rapport, ont reconnu qu'en plaçant une goutte de sulfure de carbone au fond d'un flacon de deux litres environ

de capacité, et laissant séjourner des phylloxeras pendant vingt-quatre heures dans une atmosphère qui, dans la réalité, ne contient que $^1/_{180}$ de la quantité de vapeur nécessaire pour la saturer, ce temps suffit cependant pour faire périr les insectes qui y sont plongés.

On voit d'après cela que, s'il était possible de constituer une telle atmosphère au sein de la terre dans laquelle plongent les racines de la vigne, et si d'ailleurs on parvenait à y maintenir l'insecte pendant vingt-quatre heures, on serait sûr de le détruire complétement; mais malheureusement pour le succès de l'expérience, le phylloxera est très-mobile, il peut se déplacer avec la plus grande facilité, et la sensibilité de son odorat l'avertit du danger qu'il court en restant en place : il fuit donc pour revenir aussitôt que l'odeur répandue par la vapeur s'est dissipée. Cet effet ne tarde pas à se produire, car le sulfure de carbone est très-volatil, et lorsque le sol est échauffé par les rayons du soleil, il disparaît, ne laissant aucune trace de sa présence dans le terrain que le phylloxera vient occuper de nouveau. C'est là ce qui explique la nécessité de renouveler fréquemment les injections de sulfure de carbone, de mois en mois par exemple, si l'on veut écarter le phylloxera des racines de la vigne pendant tout le temps de sa végétation.

D'après les expériences que MM. Cornu et Mouillefert ont entreprises sur le sulfure de carbone, ces savants en déduisent cette conclusion : « De l'ensemble de nos expériences il résulte que le sulfure de carbone possède des propriétés antiphylloxeriques très-développées; qu'au-delà d'une certaine limite et dans certaines conditions, il est également très-meurtrier pour la vigne ; qu'employé dans la grande culture, même à doses où il tue les plantes, il n'a jamais donné que des résultats incomplets : il s'évapore trop vite, et ses vapeurs se répartissent toujours mal dans le sol infecté. *Il semble que l'idéal de l'emploi de ce corps serait de le prendre dans une combinaison quelconque qui le fixerait et ne le laisserait s'évaporer qu'à mesure de sa libération, pour que son action pût se faire sentir assez de temps à la même place, infectant de ses vapeurs tout le milieu ambiant.* »

C'est pour satisfaire à cet idéal que les chimistes se sont mis à l'œuvre et ont proposé divers moyens pour fixer le sulfure de carbone dans quelque combinaison d'où il ne pût se dégager que lentement.

Un des premiers savants qui se sont engagés dans cette voie a été l'illustre chimiste Dumas, qui a proposé le premier d'employer les sulfocarbonates dans le but de faire disparaître la cause de la maladie de la vigne. Ces sels, et en particulier le sulfo-carbonate de potassium, paraissent réaliser l'idéal de MM. Cornu et Mouillefert. En effet, lorsqu'on vient à les enfouir à une certaine profondeur dans l'intérieur du sol, ces sels, sous l'influence de l'acide carbonique, ainsi que de l'eau qui se trouve contenue dans la terre, sont décomposés, et il se forme du carbonate de potasse et de l'hydrogène sulfuré, en même temps que le sulfure de carbone qui entrait dans leur composition se trouve mis en liberté. Le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré sont pour l'insecte deux agents toxiques des plus énergiques; le carbonate de potasse est un excitant de la végétation, en sorte que les sulfocarbonates paraissent satisfaire à toutes les conditions qu'on peut exiger, c'est-à-dire lenteur dans la décomposition, dégagement successif d'un insecticide énergique, formation d'un produit propre à ranimer la végétation ; aussi ne doit-on pas être étonné de voir l'emploi de ce sel préconisé par les Sociétés agricoles et adopté par une foule de viticulteurs, heureux enfin de connaître un remède à la maladie qui cause de si grands ravages dans leurs vignes.

Cependant l'emploi de ces sels ne laissait pas que de présenter quelques inconvénients : d'abord leur prix élevé ne permet pas d'en faire usage dans la culture en grand, et pour en tirer un bon parti, il est nécessaire de les dissoudre dans une grande quantité d'eau, chose qu'il n'est pas toujours facile de se procurer dans certaines localités, et qui est cependant nécessaire pour faire parvenir l'insecticide jusqu'à l'endroit où se tient le phylloxera.

Il a donc fallu chercher d'autres moyens plus pratiques, et surtout plus économiques, pour s'opposer à la volatilisation trop rapide du sulfure de carbone. On y est arrivé en dissolvant cette substance dans une menstrue qui, étant elle-même un agent toxique pour le phylloxera, retient le sulfure de carbone engagé dans une sorte de combinaison. M. Rohart a cru satisfaire à cette condition en dissolvant le sulfure de carbone dans le coaltar, et il a fait sur ce mélange quelques expériences dont nous croyons devoir faire connaître les résultats :

Après avoir injecté des morceaux de bois avec du sulfure de carbone et les avoir laissés séjourner au contact de l'air pendant quelque temps, il observa que ces fragments répandaient des vapeurs sensibles pendant dix à douze jours; mais lorsqu'il injectait des fragments de bois du même volume avec du *sulfure de carbone coaltaré*, ils répandaient une odeur de sulfure pendant un temps trois fois plus considérable.

Une idée fort ingénieuse, également due à M. Rohart, consiste à emprisonner en quelque sorte le sulfure de carbone injecté dans des cubes de bois par une couche très-mince de silicate de potasse qui forme enveloppe autour de ces cubes, de l'intérieur desquels la vapeur de sulfure ne peut se dégager que lorsque le silicate de potasse vient à se dissoudre sous l'action de l'eau que contient le sol (1).

Dans ces derniers temps, M. Mercier a fait connaître un moyen de ralentir la volatilisation du sulfure de carbone, lequel consiste à solidifier ce sulfure en le traitant par un mélange d'huile de lin et de protochlorure de soufre. En pratiquant convenablement l'opération, on obtient une substance ayant l'apparence de la corne, pouvant se réduire facilement en poudre, et que l'on peut, sous cette forme, enfouir au pied des ceps que l'on veut protéger. On peut objecter à ce procédé curatif le prix de revient de la poudre préservatrice et, en outre, que cette préparation laisse encore dégager trop rapidement le sulfure de carbone qu'elle contient. Ainsi, le mélange de M. Mercier, enfoui dans une terre de jardin, a perdu, au bout de deux jours, 54 pour 100 de son poids, et en trois jours 59 pour 100, ce qui met dans l'obligation de renouveler très-fréquemment l'opération, lorsqu'on veut maintenir une atmosphère toxique autour des racines de la vigne pendant tout le temps de sa végétation.

M. Bastide (de Béziers) a inventé récemment un instrument distributeur auquel il donne le nom de *sulfocarbomètre* et à l'aide duquel il fait parvenir au pied de chaque cep un mélange de 2 parties de coaltar et de 1 partie de sulfure de carbone. Il paraît que plus de 500,000 pieds de vigne traités par ce procédé ont donné de fort bons résultats.

Pour nous, le moyen qui nous a paru le plus convenable pour fixer le sulfure de carbone et par suite de régler sa vaporisation de manière à la rendre continue pendant tout le temps de la végétation, consiste à imprégner un cylindre de charbon de bois de sulfure de carbone et à le recouvrir d'une enveloppe gélatineuse qui s'oppose à sa volatilisation tant qu'elle demeure intacte, et si on a soin de donner à cette enveloppe une épaisseur plus ou moins grande, on peut retarder plus ou moins la volatilisation de l'insecticide, de manière qu'en plaçant au pied du cep que l'on veut protéger plusieurs de ces cylindres ainsi diversement recouverts, on peut faire que leur action, en se succédant, maintienne autour des racines une atmosphère toxique suffisante pour en éloigner les insectes pendant tout le temps de la végétation.

Comme nous comptons revenir sur ce procédé, qui nous paraît satisfaire à toutes les conditions exigées par MM. Max Cornu et Mouillefert, nous ne nous y arrêterons pas pour le moment, nous proposant de faire voir ultérieurement combien sa mise en pratique est facile et combien elle est peu dispendieuse.

Il est bien évident que les moyens par lesquels on se propose de ralentir la vaporisation du sulfure de carbone ont pour effet de diminuer la puissance de cet agent toxique, qui ne peut donner la mort qu'aux insectes soumis directement à son action, mais qu'il suffit à les éloigner des racines qu'ils avaient envahies. Aussi dans les divers procédés que nous avons signalés s'est-on proposé, non pas de détruire complétement le phylloxera, ce que nous avons dit être impossible, mais d'en diminuer le nombre au point que la force végétative de la vigne lui permette de réparer à chaque instant les pertes que lui font éprouver des insectes dont le nombre peut être considérablement réduit. Il semble que, pour mieux atteindre ce but, on devrait plutôt chercher à activer la vaporisation du sulfure de carbone qu'à la ralentir, afin de mettre immédiatement les racines en rapport avec la vapeur toxique, car alors l'insecte, saisi à l'improviste, tomberait asphyxié avant qu'il eût pu se soustraire par la fuite à l'action du poison. C'est ce que nous avons cherché à réaliser au moyen d'un procédé auquel nous avons donné le nom de *procédé d'insufflation*, et qui consiste en ceci :

(1) Voir à la fin de ce Mémoire le procédé que nous a adressé M. Rohart pour nos abonnés. Dr Q.

Lorsqu'on introduit dans un trou creusé en terre une certaine quantité de sulfure de carbone, ce liquide pénètre lentement dans les couches voisines du lieu dans lequel on l'a placé, et, pendant que cette pénétration a lieu, le sulfure de carbone se volatilise et parvient dans l'atmosphère sans avoir atteint qu'une partie très-limitée de la colonie qui peuple les racines, laquelle, avertie par l'odeur de l'insecticide, cherche, par la fuite, à se soustraire à son action. Les choses ne se passeraient pas ainsi si, au lieu de laisser le sulfure de carbone se volatiliser de lui-même, on activait son évaporation et si on étendait en même temps son action au loin en injectant dans le liquide un courant d'air au moyen d'un soufflet, courant qui, tout en hâtant la volatilisation du sulfure de carbone, forcerait sa vapeur à se répandre dans les couches environnantes et à aller atteindre ainsi les insectes cachés jusque sur les plus profondes racines. Ce procédé, qui possède l'avantage de détruire un bien plus grand nombre de pucerons, présente un inconvénient qui tient à ce que, en activant l'évaporation du liquide, on rend son action moins permanente et, par suite, elle demande à être renouvelée.

Dans le procédé généralement employé dans le but de détruire le phylloxera, on a donné une préférence trop exclusive au sulfure de carbone, substance qui présente, comme nous avons eu l'occasion de le dire, plusieurs inconvénients, au nombre desquels nous nous bornerons à signaler sa grande volatilité, l'inflammabilité de sa vapeur, sa puissance toxique, qui peut aussi bien s'exercer sur celui qui en fait usage que sur les insectes contre lesquels il est dirigé. Il existe beaucoup d'autres insecticides dont l'efficacité est aussi grande et dont l'emploi présente bien moins de dangers : tel est en particulier le gaz sulfureux.

Tout le monde connaît la puissance toxique que possède le gaz sulfureux à l'égard de l'acarus de la gale, lequel se tient caché sous l'épiderme, où le gaz toxique vient l'atteindre et le frapper de mort. Son pouvoir toxique ayant été établi par des expériences nombreuses, il ne s'agit plus que de le faire parvenir aux racines sur lesquelles le phylloxera trouve à la fois un abri et de la nourriture. Or, il existe un moyen très-simple et par suite très-pratique d'arriver à ce résultat; il consiste dans l'emploi d'un soufflet dont la base est interrompue par une chambre à combustion, dans laquelle on peut introduire des mèches soufrées, dont la combustion, activée par le jeu du soufflet, produit le gaz sulfureux, qui se rend par un tube conducteur dans l'intérieur du sol, où, en se disséminant de toute part, il va atteindre le phylloxera caché sur les racines.

L'acide sulfureux n'est pas le seul gaz que l'on puisse employer dans le but de détruire le phylloxera, l'oxyde de carbone peut servir au même usage. Ce gaz possède également une très-grande puissance toxique que l'on peut utiliser dans la pratique; il suffit pour cela de remplacer dans la chambre de combustion dont nous venons de parler les mèches soufrées par des morceaux de charbon de bois, dont la combustion, activée par le jeu du soufflet, produit promptement une assez grande quantité d'oxyde de carbone et d'acide carbonique pour former une atmosphère toxique, au sein de laquelle le phylloxera ne tarde pas à périr asphyxié. Ce procédé nous paraît réunir toutes les conditions d'économie et de facilité d'exécution qu'on est en droit d'exiger dans la pratique.

Mais il est encore un autre moyen d'arriver à constituer une atmosphère toxique au sein de laquelle le phylloxera ne saurait vivre. Ce moyen consiste à faire usage d'une cartouche pleine de poudre finement pulvérisée, laquelle serait placée au pied d'un cep infecté, et enflammée par le même moyen que l'on emploie dans l'exploitation des mines. La poudre, en brûlant lentement sans détoner, produirait des gaz tels que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, tous gaz toxiques et à l'action desquels le phylloxera ne pourrait se soustraire.

A l'époque où l'on a signalé la nouvelle maladie de la vigne, alors qu'on ignorait complétement la cause du mal qui la faisait périr si rapidement, quelques savants observateurs furent portés à penser que cette cause pouvait provenir de quelque virus qui, étant parvenu à s'introduire dans l'intérieur de la plante et charrié par la sève, aurait apporté la mort dans tous les organes.

Sous l'influence de cette théorie, quelques praticiens eurent l'idée d'inoculer à la plante une substance capable de neutraliser les effets de ce virus hypothétique. La découverte du

phylloxera fixé sur les racines de la vigne a eu pour résultat de faire abandonner l'opinion qui attribuait à un virus la cause de la maladie et, par suite, les recherches qui avaient été entreprises sous l'influence de cette idée. Mais depuis que nous avons constaté que les ravages occasionnés par le phylloxera pouvaient être attribués à un virus sécrété par l'insecte, qui fait gonfler les cellules jusqu'au point de les faire éclater, et qu'il est très-probable que ce virus, introduit dans l'intérieur du végétal, peut produire les désordres qu'on y observe, il paraît très-probable que le meilleur remède à appliquer à la vigne malade serait celui qui parviendrait à neutraliser le virus dont nous connaissons aujourd'hui l'origine. Nous sommes d'autant plus porté à le penser que M. Ponsard, président du Comité agricole de la Marne, vient de faire des expériences dans cette direction, lesquelles lui ont donné les résultats les plus satisfaisants. Le contre-poison dont il fait usage est le sulfure de potassium (foie de soufre), qu'il introduit à l'état solide et sous la forme de granules dans l'intérieur du cep malade, au moyen d'un trou pratiqué avec une vrille, et que l'on a le soin de boucher avec du mastic aussitôt après l'introduction du remède. Les effets de ce contre-poison ainsi administré ont été des plus remarquables. Ainsi, M. Ponsard rapporte que dans une vigne complétement phylloxérée on choisit 1000 souches qui furent traitées d'après son procédé, et il nous apprend que toutes les souches opérées ont été préservées, et que celles qui l'ont été en juillet et en août ont pu encore être vendangées, tandis que tout le reste était dans un état pitoyable.

Dans toutes les tentatives de destruction du phylloxera que nous avons mentionnées jusqu'ici, on ne s'était proposé qu'un seul but, celui de disperser au loin ou de diminuer considérablement le nombre des insectes qui attaquent les racines de la vigne, et, dans ce cas, on n'a nullement tenu compte de *l'œuf d'hiver* découvert par M. Balbiani, lequel est cependant la source à laquelle viennent s'alimenter les générations souterraines, sans laquelle les individus qui les composent finiraient bientôt par disparaître.

En effet, ce savant naturaliste a fait voir que la fécondité des phylloxeras hypogées s'épuise après quelques générations parthogéniques successives, et que leur race s'éteindrait bientôt si elle ne trouvait le moyen, dans une génération sexuée, de retrouver cette puissance de reproduction qui lui permet de renouveler les colonies souterraines à mesure qu'elles tendent à disparaître. D'après cela, le but principal qu'on doit se proposer d'atteindre semblerait devoir être de détruire l'œuf d'hiver et de prévenir ainsi l'éclosion de ces nouveaux individus qui viennent chaque année combler les vides que la mort a faits dans les rangs de ceux qui les ont précédés. Mais cet œuf étant d'une exiguïté excessive et qui se tient caché sous l'écorce du cep, où il trouve un abri pendant la saison rigoureuse de l'hiver, échappe aux regards du cultivateur et, par suite, aux moyens de destruction qu'on voudrait diriger contre lui. Cela, toutefois, ne constituerait pas un obstacle insurmontable, car on pourrait parvenir à le détruire au moyen d'un échaudage à l'eau bouillante ou à la vapeur d'eau mélangée à un insecticide, comme cela se pratique pour la destruction de la pyrale, dont la larve se trouve placée dans les mêmes conditions que l'œuf d'hiver; mais il résulte des observations de M. Marion et de M. Balbiani lui-même que cette opération deviendrait inutile si on trouvait le moyen d'écarter le produit de l'œuf d'hiver au moment où il descend sur les racines de la vigne. On a, en effet, constaté que l'œuf d'hiver n'éclôt qu'au mois de mai et que ce n'est qu'à la fin de ce mois que le phylloxera, auquel il donne naissance, descend de la tige pour aller gagner les racines de la vigne. Si donc on trouvait le moyen de s'opposer à cette descente, on aurait obtenu le même résultat qu'en détruisant l'œuf d'hiver. Or, c'est à quoi nous croyons être parvenu en entretenant au pied de chaque cep, depuis le mois d'avril jusqu'au commencement de l'automne, un dégagement de sulfure de carbone dont l'odeur met en fuite le phylloxera et le force à chercher ailleurs les moyens de pourvoir à son existence. Il nous reste à faire connaître le procédé que nous avons employé dans ce but.

IV

Si l'Assemblée nationale, en promettant une récompense de 300,000 francs à celui qui aurait découvert le moyen de soustraire la vigne aux atteintes du phylloxera, n'a eu en

vue que de provoquer des recherches ayant pour but de faire vivre et prospérer la vigne dans une région complétement envahie par l'insecte destructeur, on peut dire que la question est résolue et que le prix peut être décerné. Mais si cette Assemblée a sous-entendu que la récompense promise ne doit être accordée qu'à celui qui aurait trouvé un moyen pratique et peu dispendieux, et par là même susceptible d'être employé dans la grande culture, on peut également dire que la question est demeurée entière, et c'est pour essayer d'y répondre que nous avons entrepris les recherches dont il nous reste à rendre compte.

D'après un rapport de M. Marion, professeur à la Faculté des sciences de Marseille et président de la Commission du phylloxera instituée dans cette ville, M. Alliès, propriétaire à Aubagne, serait parvenu à faire vivre et même prospérer la vigne dans un sol envahi de toute part par l'insecte qui ravage cette contrée. Le procédé qu'il emploie consiste à faire pénétrer autour de chaque cep, au moyen de quatre trous pratiqués à l'aide d'un pal distributeur, 30 grammes de sulfure de carbone, injection qui, pour être efficace, demande à être renouvelée cinq fois par année, et exige par conséquent l'emploi de 150 grammes d'insecticide par chaque cep.

Par ces injections successives, M. Alliès parvient à écarter complétement le phylloxera des racines de la vigne, ce qui permet à cette dernière de parcourir sans encombre les différentes phases de sa végétation. Ce qui a fait dire à M. Marion dans son rapport : « M. Alliès nous a mis en possession d'un procédé réellement efficace. L'injection du sulfure de carbone employé à petite dose, répétée pendant tout le temps de la végétation, amène bientôt la disparition des colonies souterraines. A ce moment les racines des vignes en traitement rentrent en végétation, si toutefois leur épuisement n'est pas complet, et l'on peut espérer une régénération rapide si, à l'exemple de M. Alliès, on complète l'action de l'insecticide par un engrais potassique approprié. »

Il nous sera facile d'établir que le procédé de M. Alliès, qui résout le problème au point de vue de la théorie, est loin de le résoudre au point de vue pratique, car il est trop coûteux pour pouvoir être adopté par la grande culture, alors même qu'il serait d'une exécution facile, et c'est ce qui n'a pas lieu.

Pour prouver ce que nous venons d'avancer, nous prendrons pour exemple un hectare de vigne complanté de 5000 ceps, et nous allons évaluer le prix de revient du traitement de cette vigne par le procédé Alliès. En premier lieu, l'emploi de 30 grammes de sulfure de carbone déposé au pied de chaque cep, et cette injection devant être renouvelée cinq fois par année, exigent au total un poids de 750 kilogrammes d'insecticide, qui, au prix actuel de 50 francs les 100 kilogrammes, représentent une somme de 375 francs, à laquelle on doit ajouter le prix de la main-d'œuvre nécessaire pour forer 100,000 trous, et cela dans un temps où la terre, desséchée par les ardeurs du soleil, présente une grande résistance à l'instrument qui cherche à la pénétrer, et au moment même où la vigne est en pleine végétation et où ses rameaux, ainsi que ses fruits, s'étendant dans toutes les directions, entravent à chaque instant l'opérateur dans sa marche.

Cela est tellement vrai, que M. Marion, qui a mis en pratique le procédé de M. Alliès dans le champ d'expérience de Saint-Barnabé, près Marseille, évalue à 18 centimes les frais de traitement d'un seul cep, somme qui dépasse le rendement moyen d'un cep de vigne.

Nous étions donc en droit de dire que le procédé de M. Alliès n'était pas praticable, et tous nos efforts doivent avoir pour but de le rendre tel.

C'est ce qui nous a conduit à inventer le procédé des *cylindres distributeurs*, ou cylindres de charbon de bois injectés de sulfure de carbone, qui ne laissent dégager l'insecticide qu'ils contiennent que successivement et de manière à constituer une atmosphère toxique pour le phylloxera pendant tout le temps de la végétation de la vigne. Nous obtenons ce résultat en revêtant nos cylindres d'une enveloppe imperméable à l'insecticide, laquelle, en se décomposant après un séjour plus ou moins prolongé dans le sein de la terre, ne laisse dégager la vapeur du toxique qu'à l'instant convenable.

Nous avons été conduit, par le résultat de nos expériences, à reconnaître que la quantité de sulfure de carbone employée par M. Alliès était beaucoup trop considérable, et nous nous

sommes assuré qu'une quantité trois fois moins grande que celle qu'il a employée suffisait à écarter pendant deux mois le phylloxera du pied d'une vigne, et qu'en renouvelant trois fois l'injection dans le courant de la végétation on pouvait, avec 30 grammes de sulfure de carbone, mettre complétement un cep à l'abri des atteintes du phylloxera. Il restait à obtenir ce résultat par une seule opération, et c'est ce que nous avons réalisé de la manière suivante :

Nos cylindres de charbon sont du poids de 8 grammes et ont un volume de 8 centimètres cubes environ; ils sont susceptibles de s'imprégner de 10 grammes de sulfure de carbone par un séjour de quelques heures au sein de ce liquide. On les revêt d'une enveloppe de gélatine, que l'on dépose en couche continue à leur surface en les faisant plonger pendant cinq minutes dans une dissolution concentrée de cette substance. Pour faire en sorte que cette enveloppe résiste à la décomposition pendant un temps plus ou moins long, on procède comme il suit : Après avoir fait déposer une première couche de gélatine à la surface du cylindre imprégné de sulfure de carbone, on la fait sécher au contact de l'air, puis on fait plonger une seconde fois le cylindre ainsi revêtu dans la dissolution gélatineuse, où on le maintient également pendant cinq minutes, temps suffisant pour que le cylindre se recouvre d'une couche de gélatine semblable à la première, et que l'on fait sécher par le même moyen.

En renouvelant ainsi les immersions et les dessiccations, on parvient à donner à la couche de gélatine telle épaisseur que l'on désire, en augmentant leur nombre à volonté. Nous nous sommes borné à préparer trois espèces de cylindres, les uns revêtus d'une seule enveloppe gélatineuse, les deux autres recouverts d'une enveloppe double et triple de la première, l'expérience nous ayant appris que trois cylindres ainsi préparés suffisent à protéger la vigne pendant la durée de sa végétation. En effet, quand l'enveloppe du premier cylindre vient à disparaître, sous l'influence de l'eau et de l'humidité du sol, le sulfure de carbone peut se dégager de l'intérieur de ce cylindre, et pendant que ce dégagement a lieu, l'enveloppe qui entoure le second se détruit peu à peu, et l'insecticide qu'il contient commence à exercer son action lorsque celle du premier est à peu près épuisée. Il en est de même du troisième cylindre par rapport au second, de telle sorte que l'action de l'insecticide est continue et que l'atmosphère toxique qui s'est formée autour des racines suffit à en éloigner les phylloxeras pendant tout le temps que dure la végétation.

Nous avons fait usage de cylindres de charbon du volume indiqué, parce que l'expérience nous a appris qu'ils étaient susceptibles d'absorber chacun 10 grammes de sulfure de carbone et que 30 grammes de cette substance, répartis entre trois cylindres laissant dégager successivement l'insecticide qu'ils contiennent, suffisent à protéger complétement un cep de vigne pendant la durée de sa végétation.

Après avoir préparé les cylindres, on doit les déposer au pied de chaque cep, à une distance de 25 centimètres du pivot de la racine, dans des trous ayant une profondeur de 30 centimètres, en ayant soin de les disposer en triangle, afin que les différentes parties de la racine soient exposées successivement à une action plus directe de la vapeur qui émane de l'insecticide.

Les cylindres doivent être placés en terre au commencement du mois d'avril, de telle sorte que l'enveloppe du premier de ces cylindres ne tarde pas à se dissoudre sous l'action des pluies du printemps, et son effet se fait sentir jusqu'à la fin du mois de mai. A cette époque le cylindre à double enveloppe commence à répandre des vapeurs dont l'action se combine jusqu'à la fin du mois de juillet, époque à laquelle le troisième cylindre entre en fonction, et agit pendant les mois d'août et de septembre. Les 30 grammes de sulfure de carbone ainsi distribués d'une manière successive écartent tellement bien les phylloxeras de la vigne que, quelle que soit l'époque à laquelle on examine les racines, on ne saurait découvrir aucun de ces insectes à leur surface.

Il nous reste à rendre compte des frais que nécessite la mise en pratique de notre procédé, afin de prouver qu'il peut être adopté dans la grande culture. Nous prendrons comme terme de comparaison les dépenses exigées pour le traitement d'une vigne de 1 hectare, complanté de 5000 ceps. Ce traitement exige l'emploi de 15,000 cylindres, contenant chacun 10 grammes

de sulfure de carbone, soit pour la totalité 150 kilogrammes, qui, au prix actuel de 50 francs les 100 kilogrammes, représentent une valeur de 75 francs. Chaque cylindre étant formé d'un morceau de charbon du poids de 8 grammes, la quantité totale du combustible employé à la confection des 15,000 cylindres sera de 120 kilogrammes, qui, au prix de 10 francs les 100 kilogrammes, reviennent à la somme de 12 francs, à laquelle il faut ajouter les frais de fabrication, lesquels ne s'élèvent qu'à $^1/_3$ de centime, soit à 50 francs pour le tout. Quant à la main-d'œuvre, elle est de peu d'importance, car deux journées de deux ouvriers employés, l'un à forer à l'aide d'un pal les 15,000 trous nécessaires à l'enfouissement des cylindres, l'autre à les mettre en place et à reboucher les trous, suffisent à pratiquer tout le travail.

De telle sorte qu'en récapitulant les frais que nécessite la mise en œuvre de notre procédé, on arrive aux résultats suivants :

Achat du sulfure de carbone	75	francs.
Achat du charbon de bois	12	—
Gélatine et frais de fabrication des cylindres	50	—
Main-d'œuvre pour forage des trous et mise en place des cylindres	12	—
Total	149	francs.

De telle sorte qu'avec une somme de 149 francs, c'est-à-dire de moins de 3 centimes par pied, on parvient à garantir une vigne de 1 hectare des atteintes du phylloxera, et cela sans avoir à opérer des mouvements de terrain, toujours très-dispendieux, et sans avoir recours à des instruments délicats à manœuvrer et la plupart du temps difficiles à maintenir en bon état. Si l'on ajoute à cela que nos cylindres peuvent être maniés sans aucun inconvénient pour la santé, qu'ils peuvent être conservés longtemps sans s'altérer et qu'on peut les laisser en magasin ou les transporter au loin sans danger, on est bien forcé de reconnaître que notre procédé est éminemment pratique et qu'il fournit la solution complète du problème qui a été posé par l'Assemblée nationale.

V

Jusqu'ici on a cherché à porter remède à la maladie de la vigne en éloignant ou en faisant disparaître de ses racines l'ennemi qui les ronge et qui détruit ainsi les organes essentiels à son développement. Mais on peut se demander s'il n'y aurait pas moyen de faire vivre ensemble deux êtres dont la coexistence paraît impossible. Tout le fait supposer, et ce résultat paraît pouvoir être obtenu, soit en changeant les procédés de culture, soit en adoptant des espèces différentes de celles auxquelles nous prodiguons nos soins dans notre pays. Une chose nous a surtout frappé en examinant le mode de propagation du phylloxera, c'est de voir cet insecte se multiplier avec tant de rapidité dans le midi de la France, où il franchit en peu de temps des distances très-considérables, tandis qu'il s'arrête comme devant une barrière infranchissable lorsqu'il vient à rencontrer des localités dans lesquelles le mode de culture de la vigne est différent de celui qui a été adopté dans les régions où il exerce sa funeste influeuce. Pour en citer un exemple, pris dans notre pays, nous dirons que le département de la Drôme, contigu à celui de l'Isère, est en ce moment ravagé par l'insecte destructeur, tandis que ce dernier n'a pas reçu encore la visite du terrible insecte qui cause la ruine du premier. D'un autre côté, le Var, qui touche à l'Italie, n'a pas encore transmis à ce pays l'infection dont il est un des principaux foyers. A quoi peut tenir l'immunité dont paraissent jouir des régions si voisines des pays infectés, sinon au mode de culture que l'on y a adopté? Dans l'Isère et dans presque toute l'Italie, la vigne est cultivée en hautains, c'est-à-dire qu'on lui permet de développer toute sa puissance végétative, tandis que dans les contrées envahies on détruit une partie de cette force en la maintenant près de terre par une taille sévère qui l'affaiblit et la livre sans défense aux attaques de son ennemi.

Aux États-Unis, la vigne peut vivre et prospérer dans un milieu complétement envahi par le phylloxera, et cela paraît tenir à deux causes qu'il nous est possible de signaler : d'abord à ce que le genre de conduite adopté à l'égard de la vigne n'est pas le même que celui qu'on

pratique chez nous, et, en second lieu, à ce que les cépages que l'on cultive au delà de l'Atlantique possèdent sur les nôtres une supériorité de vitalité qui leur permet de résister plus facilement et plus longtemps aux attaques de l'insecte qui détruit en si peu de temps nos vignobles.

Il est nécessaire d'entrer dans quelques détails pour parvenir à établir qu'un même végétal, placé dans certaines circonstances, peut résister aux atteintes d'un insecte qui le ferait périr s'il se trouvait dans d'autres conditions.

Il est un fait, bien connu de la plupart des agriculteurs, que le développement extérieur du végétal est toujours en rapport avec la puissance de ses racines et, par suite, de l'extension qu'elles peuvent prendre. Il suffit d'élaguer chaque année ses rameaux, afin de maintenir la plante dans un état de faiblesse et d'exiguïté tels qu'on peut en cultiver un plus grand nombre dans un espace donné. C'est par ce procédé appliqué à la vigne qu'on parvient à recouvrir 1 hectare de terre de 15 à 20,000 ceps, et quelquefois même de 70,000, qui ne se présentent plus que sous l'apparence de faibles arbrisseaux, tandis que la vigne abandonnée à elle-même constitue un arbre vigoureux dont les racines s'enfoncent profondément dans le sol et dont les rameaux s'étendent au loin. Cet usage, adopté dans notre pays dans le but d'une récolte plus facile, est évidemment contraire à sa vigueur et à sa longévité. Cette taille sévère, que l'on pratique chaque année, arrête son développement, et le moyen que l'on emploie pour la renouveler s'oppose à la formation du pivot de la racine, qui cependant a besoin d'aller chercher à de grandes profondeurs les aliments dont elle a besoin.

Les boutures à l'aide desquelles on propage la vigne font naître sur la plante des racines latérales qui s'enfoncent peu profondément dans le sol, tandis qu'elles ne produisent pas de pivot, qui seul est capable d'assurer la stabilité du végétal et de prolonger son existence en lui fournissant le moyen d'aller puiser à de plus grandes profondeurs des éléments de nutrition et en la rendant moins impressionnable aux influences du froid, de la chaleur, de l'humidité ou de la sécheresse. En outre, les vignes maintenues par la taille dans cet état qui les a fait désigner sous le nom de *vignes basses* émettent chaque année peu de chevelu, et encore celui qu'elles produisent, étant situé à peu de profondeur, devient facilement la proie des insectes qui l'attaquent.

Il n'en est plus de même de la vigne provenant de semis, et qui est livrée à elle-même ou qui du moins n'est soumise qu'à une taille modérée, laquelle lui permet de prendre un grand développement radiculaire. Sous l'influence de ce traitement, le pivot s'enfonce de plus en plus dans le sein de la terre et émet de ses différents points des radicelles qui se cachent à des profondeurs telles que le phylloxera ne peut plus les atteindre. On a constaté, en effet, que cet insecte, qui a besoin d'air pour respirer, attaque de préférence les racines situées dans le voisinage du sol, et ce n'est qu'après avoir épuisé ces dernières qu'il s'attaque à celles qui sont plus profondes et, enfin, que ses dégâts s'arrêtent là où il ne trouve plus la quantité d'air qui lui est nécessaire pour vivre. C'est là ce qui explique pourquoi la vigne cultivée en treilles, en hautains, ou livrée à son expansion naturelle, peut développer en se fixant aux arbres au moyen de ses vrilles, et se soustraire, par la puissance de ses racines, aux atteintes du phylloxera, qui a si facilement raison des vignes maintenues par la taille à une faible hauteur au-dessus du sol.

Mais il existe un autre moyen de se rendre compte de la résistance qu'opposent certaines espèces, récemment introduites en France, aux attaques sous lesquelles succombent les cépages cultivés dans nos vignes, et dont l'origine se perd dans la nuit des temps. Il peut se faire que ces plants nouveaux, les plants américains par exemple, étant plus rapprochés de leur origine, c'est-à-dire de l'époque à laquelle les indigènes les ont arrachés de leurs forêts pour les transporter dans leurs champs, aient conservé un reste de leur vigueur originelle, ce qui leur permet de réparer les pertes que leur font éprouver les insectes parasites, bien plus facilement que ne pourraient le faire des plants épuisés par une longue suite de générations.

Mais aussi il est à craindre que ces plants, transportés dans notre pays, où ils trouvent des conditions différentes de climat et de sol, ne finissent à la longue par perdre leur vigueur primitive et ne succombent au bout d'un temps plus ou moins long aux influences qui font périr nos vignes indigènes. L'expérience n'est pas encore complète sous ce rapport, et il faut

attendre quelque temps avant de pouvoir se prononcer. Mais nous pouvons dès à présent chercher dans les résultats obtenus par ceux-là même qui proposent la substitution des vignes américaines aux vignes françaises des motifs d'espérance ou de crainte pour l'avenir de notre viticulture : et c'est dans ce but que nous allons faire connaître les succès et les revers qu'ont obtenus ceux qui se sont livrés à ce nouveau genre de culture.

S'il existait un seul cépage américain qui fût complétement à l'abri des atteintes du phylloxera, on pourrait concevoir l'espoir qu'en le transplantant en France il y conserverait l'immunité qu'il possède dans son pays, et nous pourrions avoir la presque certitude, en admettant toutefois que le sol et le climat lui convinssent, de pouvoir repeupler nos vignobles de ceps qui n'auraient rien à redouter du fléau qui atteint nos vignes françaises, qu'on pourrait conserver en les greffant sur des ceps qui n'auraient rien à craindre des atteintes du phylloxera. Malheureusement, il n'en est pas ainsi : les plants américains, que l'on considère comme les plus résistants, ne sont pas à l abri des attaques du terrible puceron, lequel provoque sur les racines de la vigne américaine la formation de nodosités qui entravent la circulation de la sève et l'empêchent de parvenir aux extrémités de la plante.

Certains viticulteurs avaient cru pouvoir affirmer que quelques plants américains, et en particulier la *Vitis Solonis*, jouissaient du précieux privilége de n'être point attaqués par le phylloxera ; mais des observations récentes ont prouvé qu'il n'en était rien. M. Maillardet, qui, sur la foi des prôneurs de ce cépage, la cultive, en y donnant tous ses soins, a reconnu que ses racines, aussi bien que celles des autres vignes américaines, étaient soumises aux attaques du puceron destructeur.

Il peut se faire que quelques cépages américains, placés dans des conditions favorables, puissent régénérer leurs radicelles dans moins de temps que celui qui est nécessaire à l'insecte pour les détruire, et, dans ce cas, ces cépages pourraient vivre là où d'autres espèces douées d'une vitalité moins énergique trouveraient la mort ; mais ce qui nous paraît certain, c'est que les vignes américaines placées dans les mêmes circonstances où se trouvent les nôtres, c'est-à-dire plantées sur des coteaux pierreux, et dans un sol peu profond et mal fumé, succomberont au bout de peu de temps sous les coups du phylloxera, car la force végétative, qui tire son origine des racines, va en s'affaiblissant, tandis que, au contraire, la faculté reproductive de l'insecte augmente, de telle sorte que cette lutte inégale doit avoir pour résultat nécessaire la mort du végétal.

Du reste, les expériences entreprises dans ces dernières années suffisent à faire prévoir le sort réservé aux vignes américaines qu'on cherche à implanter sur notre sol. Ces expériences ont été tentées dans diverses localités, et elles ont abouti aux mêmes résultats, c'est-à-dire à une non-réussite à peu près complète.

Voici comment s'exprime, avec un sentiment de doute trop bien justifié, le savant rapporteur de la Commission nommée par la Société d'agriculture de Montpellier et qui était chargé de faire connaître son opinion au sujet des vignes américaines : « La Commission ne pense pas qu'il soit encore possible d'affirmer que certains cépages résistent d'une manière absolue aux ravages du phylloxera. Elle est en même temps d'avis qu'on ne pourra se prononcer d'une manière définitive que lorsqu'on aura de véritables vignes américaines, plantées dans les conditions ordinaires, arrivées à l'âge de quatre ans, et ayant pris leur développement normal malgré la présence du phylloxera. »

Comme nous ne sommes pas tenu à observer la réserve imposée au rapporteur d'une Commission dont tous les membres ne partagent pas la même opinion, nous ne craignons pas d'avancer que le résultat des expériences entreprises jusqu'à ce jour suffisent à démontrer que les plants américains conviennent peu à nos contrées et qu'ils sont destinés, dans un temps plus ou moins long, à disparaître sous la funeste influence du puceron qu'ils nous ont importé.

En effet, dans une brochure sur les cépages américains, M. Viala, membre de la Commission de Montpellier et un des plus chauds partisans de la substitution de ces cépages aux nôtres, mentionne des faits qui viennent à l'appui de l'opinion que nous soutenons. Ainsi, il cite au domaine de Soriech, près Montpellier, un *Taylor* abandonné en plein champ et qui vé-

gète fort bien; un *Cunningham* qui, à Cadenet, se trouve dans le même état; dans l'ancien potager de Mérec, deux *Herbemont* et un *Taylor* médiocres; chez MM. Bazille, un *Herbemont*, un *Clinton*, un *Rentz*, un *North-Carolina*, qui végètent très-bien dans une grande cour exposée aux rayons du soleil; total : neuf plants américains qui prospèrent plus ou moins bien dans les environs de Montpellier; mais M. Viala a le soin d'ajouter : « Les divers cépages que nous venons de citer sont les *derniers survivants* d'un certain nombre de plants qui nous furent envoyés d'Amérique en 1872; ils ont par conséquent cinq années de plantation et résistent depuis longtemps aux attaques du phylloxera. Leur bonne tenue est d'autant plus significative que beaucoup de pieds américains, appartenant à des variétés différentes, *ont succombé à leurs côtés*. On peut toutefois leur opposer qu'ils sont seuls, isolés, plantés dans des jardins ou dans des cours, et qu'il ne serait pas impossible de trouver, dans ces conditions si exceptionnelles, des cépages français qui résistent aussi bien. »

Et il ajoute : « Nous ne devons pas oublier de rappeler, dans la liste des cas de résistance, les vignes si intéressantes et si connues de M. Laliman à Bordeaux, de M. Barty à Roquemaure. Il existe *malheureusement* dans les enclos de ces honorables viticulteurs, et tout à côté de leurs cépages américains, des cépages français qui se sont maintenus jusqu'à ce jour, quoiqu'ils ne soient nullement résistants. *Il y a donc chez eux des causes qui préservent les plants français, et on est en droit de se demander si ces causes n'agissent pas dans le même sens sur les plants américains.* »

A la suite de ces cas de résistance contestables, M. Viala en cite beaucoup d'autres, parmi lesquels nous choisirons ceux qui lui ont été offerts par la plantation de vignes américaines que M. Louis Bazille a faite dans son jardin de Saint-Aunès. Cette intéressante plantation se compose de Cunninghams et d'Herbemonts *très-beaux*, de Gœthe, de Rentz *assez bien venus*, de Concords *plus faibles*, d'Eumelans, de Wilders, de Cornucopias *assez chétifs*, d'Yves et de Nortons *presque tous morts*, et de Cynthias *qui ne poussent presque pas*. Tous ces cépages ont été plantés depuis quatre ans en boutures enracinées; ils sont disposés en lignes et soutenus par des fils de fer. M. Viala ajoute à leur sujet : « Le sol dans lequel ces plants américains sont plantés est composé de cailloux et se trouve dans les conditions les plus favorables pour le développement du phylloxera ; aussi en est-il abondamment pourvu cette année, comme l'année dernière. C'est dans ce jardin qu'on a vu pour la première fois, sur les racines des Taylors, des nodosités couvertes de pucerons et émettant néanmoins de nombreuses fibrilles radiculaires. Ces Taylors si complétement envahis étaient, sans contredit, les plus beaux de cette intéressante plantation. »

Cette dernière observation présente de l'intérêt, en ce sens qu'elle nous apprend que les plants américains ne sont pas plus que les plants indigènes à l'abri des atteintes du phylloxera et que, placés dans des conditions moins favorables que celles dans lesquelles on les a cultivés jusqu'à présent, ils doivent éprouver le sort de nos cépages indigènes. Ce qui le prouve jusqu'à la dernière évidence, c'est que les Taylors qui avaient fait concevoir les plus belles espérances dans le jardin de M. L. Bazille n'ont donné que de faibles résultats chez M. Aiguillon, dans la propriété duquel, de deux rangées de ce plant, il ne reste presque rien.

Au dernier Congrès viticole qui s'est tenu à Montpellier, M. Bouscarrens, viticulteur distingué, a présenté des sarments de Concords, de Clintons, de Cunninghams qui avaient succombé dans ses vignobles aux atteintes du phylloxera.

En présence de ces résultats contradictoires, M. Viala craint de se prononcer et de se déclarer trop ouvertement partisan des cépages américains, et il exprime ses doutes en disant : « Il ne faut pas l'oublier, mais dans cette question, comme dans toutes celles qui se rattachent au phylloxera, on ne saurait agir avec trop de prudence, et l'opinion la plus sage est celle de ceux qui prétendent qu'on ne peut pas, en présence des faits observés, se défendre de croire à la résistance de certaines vignes américaines au phylloxera, *mais qu'on n'est en mesure ni de l'affirmer d'une manière certaine ni de le démontrer.* »

Quant à nous, qui cherchons à nous ranger dans la catégorie des hommes prudents, nous conviendrons volontiers qu'il existe quelques cépages américains qui sont doués d'une vitalité plus énergique que les nôtres, ce qui leur permet de réparer plus promptement les pertes

que leur font éprouver les attaques du phylloxera; mais, d'un autre côté, nous ne mettons pas en doute que, sous l'influence des attaques de cet insecte, cette vitalité n'aille continuellement en diminuant et ne finisse par s'éteindre dans un laps de temps plus ou moins long. Nous savons, en effet, que le moyen le plus efficace pour prolonger la durée de la vigne atteinte par le phylloxera consiste dans l'emploi d'une riche fumure, qui, en lui fournissant une abondante nourriture, lui donne les forces nécessaires pour réparer les pertes que l'insecte lui fait éprouver, ce qui lui permet de résister plus longtemps à ses attaques. Mais on sait également que la fumure n'est qu'un palliatif dont l'action ne se fait sentir que pendant un temps très-limité, et que la vigne, après avoir résisté pendant un certain temps aux atteintes du phylloxera, finit par y succomber et prouve en mourant la vérité de l'axiome qui dit : que toute vigne attaquée par le phylloxera est destinée à périr, à moins qu'on ne parvienne à éloigner ou à détruire l'insecte qui s'attaque à ses racines.

SUR DE NOUVEAUX EMPLOIS DU SULFURE DE CARBONE

Par M. F. Rohart.

« Je vous adresse des détails absolument inédits sur les nouveaux emplois du sulfure de carbone au point de vue du traitement des vignes phylloxérées. Je l'ai fait dans l'espérance de vous être agréable et dans le but de compléter l'étude intéressante que vous venez de publier sur le sulfure de carbone dans votre numéro de mars dernier. » F. Rohart.

Ce 2 mars 1877.

La fabrication des cubes Rohart s'obtient ainsi : 1200,000 cubes de bois poreux, représentant chacun un volume de 23 centimètres cubes et une surface de 50 centimètres carrés, sont mis en préparation à la fois dans une grande sphère métallique de 2^{m}.50 de diamètre, construite à la façon des générateurs et des appareils industriels, et pouvant supporter une pression de 10 atmosphères.

La sphère est traversée, au centre, par un arbre en fer forgé, très-résistant, qui permet de suspendre l'appareil à la manière des cloches et de le renverser ainsi de haut en bas, et même de lui faire faire son évolution complète, comme à un brûloir à café, à l'aide d'une roue d'engrenage et d'une vis sans fin que commande une machine à vapeur.

Tel est l'appareil d'injection. Il est muni, en haut et en bas, d'un trou d'homme circulaire de 0^{m}.40 environ de diamètre, et chacun de ceux-ci se ferme au moyen d'un tampon de fonte à rainure, recevant des tresses de chanvre sur lesquelles on fait agir des vis de pression d'une grande puissance, afin d'obtenir une fermeture bien complète.

La charge de l'appareil se fait nécessairement par en haut, et la décharge par en bas.

La charge étant faite, on opère le vide au moyen de deux pompes pneumatiques construites dans les ateliers de M. Flaud. Un manomètre de vide indique la marche de l'opération, que l'on continue jusqu'au point d'obtenir un vide correspondant à l'abaissement de 0.70 de la colonne mercurielle du baromètre.

L'air de l'appareil et celui contenu dans les cellules du bois sont ainsi enlevés successivement. Au moment voulu, on ouvre le robinet d'un tuyau qui est en communication avec un récipient contenant le mélange de sulfure de carbone et d'huile lourde qui doit servir à l'injection. Le mélange est aspiré avec une très-grande force, en raison de la pression atmosphérique qui l'oblige à rentrer dans l'appareil et aussi dans les cellules du bois.

On complète l'injection en faisant agir deux pompes alimentaires qui refoulent le mélange dans l'intérieur de l'appareil, de manière à l'emplir complétement, et même jusqu'au point de comprimer le tout sous une pression de 5 à 6 atmosphères. On ferme alors les robinets, et l'opération reste ainsi, en charge, pendant huit à dix heures.

Des manomètres bien disposés permettent de se rendre un compte exact de la marche du travail dans l'intérieur de l'appareil.

Après le temps que nous venons d'indiquer, on fait écouler tout le liquide surabondant contenu dans la sphère et qui servira aux opérations suivantes.

On donne nécessairement à l'égouttage le temps de se faire tout naturellement, à l'aide de la tuyauterie de l'appareil et des pentes ménagées en conséquence.

De cette façon, le sulfure de carbone n'a pas du tout le contact de l'air, ni les cubes non plus, car ils sont toujours en prison dans la sphère. Suivons.

L'injection est terminée, mais tout n'est pas fini. Il faut procéder à l'enrobage de ces 120,000 petits morceaux de bois. Tout cela va se faire, d'un seul coup, dans le même appareil.

Nous venons de voir que l'égouttage du mélange de sulfure de carbone s'est complété tout à son aise et que les cubes seuls restent dans la sphère. Un réservoir contenant du silicate de potasse en dissolution, et placé au-dessus de l'appareil, permet d'emplir complétement ce dernier. On fait agir alors d'autres pompes de compression qui refoulent le silicate dans l'intérieur de l'appareil, mais, cette fois, jusqu'à pression de 6 à 8 atmosphères. On comprend ce qui se passe : Sous l'influence de cette pression, le silicate pénètre forcément l'extrémité de toutes les cellules qui aboutissent à la surface de chaque morceau de bois; il y entre par incrustation et opère, on peut le dire, une obturation plus complète que celle résultant du bouchon trempé dans la cire fondue, car celui-ci n'est qu'enrobé et le petit morceau de bois est positivement incrusté.

Cette seconde pression au silicate prend également quelques heures, après quoi le liquide incrustant retourne, comme le mélange d'injection, dans un récipient spécial, pour servir également aux opérations suivantes.

Comme après l'injection, on laisse au deuxième égouttage le temps de se compléter, et la forme sphérique de l'appareil s'y prête merveilleusement.

La troisième opération est l'*asséchage*, et on l'obtient avec régularité, sécurité et rapidité par un moyen extrêmement simple, sans rien sortir de l'appareil.

Quand le deuxième égouttage est terminé, on fait faire à l'appareil des évolutions de haut en bas et de bas en haut, à l'aide des engrenages et des tourillons dont nous venons de parler. Tout cela tourne littéralement avec autant de facilité qu'un brûloir à café, et l'on comprend qu'à la faveur de cette rotation on obtient une répartition méthodique du silicate de potasse à la surface de chaque cube.

Ceci fait, on ouvre l'un des trous d'homme que l'on a amené à volonté au sommet de l'appareil, et l'on verse dans l'intérieur de celui-ci un quantum calculé de sesquioxyde de fer, très-pulvérulent et très-sec, résidu de la fabrication de l'acide sulfurique de Nordhausen, mélangé préalablement avec un peu de plâtre, afin d'augmenter son pouvoir absorbant et dessiccatif. On referme le trou d'homme, et la machine à vapeur transmet ensuite à l'appareil le mouvement alternatif de rotation de haut en bas et de bas en haut qui permet d'obtenir, dans l'intérieur de l'appareil, une répartition bien égale du mélange absorbant sur les 120,000 cubes contenus dans l'appareil, de même que l'on peut obtenir la torréfaction uniforme de 120,000 grains de café dans un brûloir bien construit et bien manœuvré.

C'est fini, et il n'y a plus qu'à embariller.

L'appareil est disposé de telle sorte que sa vidange se fait d'elle-même; il suffit de détamponner le trou d'homme du bas. Celui-ci est amené, à volonté, sous des angles différents qui permettent aux petits cubes de ne tomber que selon la pente donnée, et successivement, dans les barils qu'un railway amène un à un au-dessous du trou d'homme inférieur. On secoue fortement chaque baril, afin d'obtenir un tassement régulier, puis on renfonce le tonneau, on plâtre ses fonds, on le badigeonne extérieurement au silicate, on le pèse, on le marque, et le voilà prêt à être expédié.

Faisons le remarquer : l'opération ne reçoit le contact de l'air que quand *tout* est terminé, mais seulement au moment de l'embarillage, et, de plus, la main de l'homme ne touche à rien.

Comme conception et comme réalisation pratique, tout a été créé, tout est dû à l'invention, mais en s'aidant des moyens puissants que la science et l'industrie pouvaient offrir.

Avec son outillage actuel, l'usine de Libourne peut produire près de 200,000 cubes par

jour, à l'aide de deux appareils, et il n'est pas douteux que cette production pourrait être facilement décuplée. Ajoutons que chacun de ces cubes peut détruire 10,000 insectes.

Le résultat le plus considérable est certainement celui qui concerne l'économie de la solution, quand on considère que chacun de ces petits cubes est livré à la viticulture au prix de... 1 $^1/_2$ centime. C'est à peu près le coût d'une enveloppe de lettre.

Si, à l'origine, on avait posé de telles conditions économiques à la solution du problème, il nous paraît certain qu'aucun inventeur n'aurait osé l'aborder.

Plusieurs millions de ceps phylloxérés ont été traités par ce moyen. Les résultats, régulièrement constatés, ont été satisfaisants *partout* où l'on a opéré convenablement. C'est une véritable submersion gazeuze qui se produit, et l'on a constaté souvent que, même après deux mois d'enfouissement, les cubes dégageaient encore du sulfure de carbone en vapeur

A bientôt une autre communication sur *un nouvel état du sulfure de carbone.*

DISCUSSION (1)

ENTRE MM. WURTZ, SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET BERTHELOT

(SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES 4, 11 ET 18 JUIN 1877)

Sur les densités de vapeur.

Par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (2).

J'ai fait voir, dans ma dernière communication (3), que les volumes d'oxygène, de chlore, d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate d'ammoniaque, dont les poids s'équivalent devant 39 grammes de potassium, sont entre eux comme les nombres 1, 2, 4 et 8. On constate facilement que les corps représentent 1 ou 2 volumes de vapeur, que les composés binaires représentent 2 ou 4 volumes et qu'enfin on ne trouve 8 volumes que dans les matières très-complexes, en particulier les sels à bases et acides volatils.

Je n'ai jamais compris (et bien des atomistes sont de mon avis) pourquoi l'on a voulu, sans démonstration rigoureuse, rayer du nombre des matières qui peuvent exister à l'état de vapeur celles qui représentent 8 volumes. Je vais reprendre à nouveau les arguments qui, jusqu'ici, contredisent cette prétention, en m'appuyant sur les faits que nous avons opposés, il y a bien longtemps, M. Troost et moi, à deux chimistes habiles, MM. Wanklyn et Robinson (4), et j'y ajouterai ceux que nous fournissent les découvertes récentes faites en chimie générale et en thermochimie.

Si l'on détermine par le procédé de Gay-Lussac le volume V que peut prendre l'unité de poids de matière qui se réduit en vapeur à une température θ, on calcule le poids du litre et, par suite, la densité de vapeur au moyen de la formule

$$D = \frac{1 + \alpha\theta}{V} \quad (5).$$

Pour certaines vapeurs le nombre D est toujours le même, quelle que soit la température, et alors $V : (1 + \alpha\theta)$ est constant. On a le droit de dire que la vapeur se dilate comme la matière thermométrique, c'est-à-dire comme l'air.

Mais il arrive très-souvent que cette densité ainsi calculée est variable avec la température. Le coefficient n'est plus celui de l'air, mais devient une fonction de la température. Cette

---

(1) SUITE. — Voir notre numéro de juillet 1877, p. 659.

(2) Séance du 4 juin.

(3) Voir *Moniteur scientifique*, juillet, p. 661.

(4) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 547 et 1237, et *Leçons professées à la Société chimique de Paris*. 1866.

(5) Le procédé de M. Dumas, où l'on fait varier le poids de la vapeur en laissant son volume sensiblement constant, amène aux mêmes conséquences, en modifiant légèrement le mode de raisonnement.

modification profonde dans une propriété physique de la matière mérite une attention sérieuse : elle implique qu'il se produit dans la vapeur un travail interne qui peut être considérable et dont il est important de rechercher la nature et les analogies.

Les quantités de chaleur nécessaires pour obtenir un même travail avec des vapeurs à coefficients de dilatation variables ne sont pas les mêmes pour toutes ces vapeurs, comme elles sont sensiblement les mêmes pour les gaz incoercibles. Une portion de cette chaleur produit un travail interne qui modifie profondément les propriétés physiques ou chimiques des corps, d'où un changement d'état (1) qui correspond soit à la dimorphie, soit à l'isomérie, soit à la décomposition des matières complexes (2).

Ce sont ces phénomènes que je vais analyser, en rapprochant ce qui se passe dans les vapeurs de ce que l'on observe plus facilement dans les matières solides ou liquides et dans les gaz incoercibles.

1° Depuis les premières et mémorables expériences de M. Cahours sur les densités de vapeur de l'acide acétique et de ses congénères, on sait que le chiffre qui représente la densité de vapeur de l'acide acétique varie de telle manière qu'en passant de 125 à 230 degrés, l'équivalent de ce corps représente des volumes croissants depuis 3 environ jusqu'à 4. A partir de cette température, sa densité ne varie plus et, par conséquent, l'acide acétique possède le coefficient de dilatation de l'air. Mais, entre 125 et 230 degrés, ce coefficient a diminué d'une manière continue depuis $\frac{4}{3 \times 273}$ jusqu'à $\frac{1}{273}$. Or, les propriétés chimiques de la matière n'ont pas changé, sa densité seule a varié, comme celle d'une masse de soufre prismatique récemment fondu qui change de forme et de densité d'une manière continue jusqu'à ce que cette densité prenne la valeur définitive du soufre octaédrique ; il est donc naturel de comparer ces deux changements d'état de l'acide et du soufre et de les rapporter à une véritable dimorphie. Dans les deux cas le travail interne se manifeste par les mêmes phénomènes.

2° Quand on prend la densité de l'oxygène ozonisé de — 100 degrés (3), par exemple, jusqu'à 200 degrés (4), on sait que l'ozone se détruit d'une manière continue en se transformant en oxygène ordinaire. On en conclut qu'un poids donné d'ozone (supposé pur) fournit à 200 degrés un volume égal aux $\frac{3}{2}$ du volume qu'occuperait le même poids d'oxygène. Le coefficient de dilatation de l'ozone diminue donc depuis $\frac{3}{2 \times 273}$ jusqu'à $\frac{1}{273}$, en devenant constant au-delà de 200 degrés.

Le travail interne correspond, dans ce cas, à un changement d'état qu'il faut comparer à l'isomérie du phosphore ordinaire et du phosphore rouge. Les expériences de M. Berthelot permettraient même de calculer la quantité de chaleur équivalente au travail de la transformation de l'ozone avec le signe qui lui appartient.

Il en serait de même pour les vapeurs de soufre et de sélénium, le coefficient de dilatation du soufre diminuant entre 500 et 800 degrés environ, depuis $\frac{3}{273}$ jusqu'à $\frac{1}{273}$, et conservant cette dernière valeur au delà de 800 degrés.

3° Enfin, si l'on prend la densité de la vapeur d'eau aux environs de 100 degrés, comme l'a

(1) Les changements d'état sont caractérisés par un changement dans les propriétés de la matière : la dimorphie principalement par des changements de densités et de formes cristallines, l'isomérie par la solubilité ou des propriétés chimiques nouvelles. Quant au changement d'état correspondant à la combinaison ou à la décomposition, il est manifesté le plus souvent par les propriétés chimiques propres aux éléments ; quelquefois, cependant, il ne peut être constaté que par des propriétés physiques, comme on le verra plus tard.

(2) Voyez, en ce qui concerne l'isomérie, le grand travail publié par M. Berthelot, dans les *Leçons de la Société chimique*, Paris, Hachette, 1866.

(3) Température à laquelle on peut supposer que l'ozone existe à l'état de pureté.

(4) Température à laquelle l'ozone est entièrement transformé en oxygène ordinaire.

fait Gay-Lussac, à 1040 degrés, comme nous l'avons fait M. Troost et moi, on trouve sensiblement le même nombre voisin de 0.625 et représentant 2 volumes de vapeur. Mais, si l'on pouvait déterminer cette densité à 2500 degrés (2800 degrés, suivant M. Bunsen), on trouverait que ce volume est sensiblement égal à $\frac{5}{4}$, par conséquent, que le coefficient de dilatation de la vapeur d'eau augmente entre 100 et 2500, depuis $\frac{1}{273}$ jusqu'à $\frac{5}{4 \times 273}$. Car mes premières expériences sur la dissociation de l'eau, en parfait accord avec celles que M. Bunsen a publiées depuis, démontrent qu'aux températures de 2500 degrés suivant M. Debray et moi, de 2800 degrés suivant l'illustre professeur de Heidelberg, près de la moitié de cette vapeur est réduite à ses éléments, hydrogène et oxygène.

Ici, le travail interne, manifesté par l'augmentation du coefficient de dilatation de l'eau, correspond à une décomposition de la matière, changement d'état d'un autre ordre que la dimorphie et l'isomérie et qui nécessite, dans ce cas, l'absorption d'une grande quantité de chaleur.

On obtient donc trois catégories de corps à densités de vapeurs variables dont je viens d'étudier les types.

1° Pour l'acide acétique, il existerait, d'après l'hypothèse de M. Cahours, sous deux formes distinctes, dont l'une, représentée par 2 volumes, se transformerait dans l'autre représentant 4 volumes, d'une manière continue depuis le point d'ébullition de l'acide acétique jusqu'à 230 degrés. Ce dernier état dimorphique persisterait seul au delà de cette température.

2° La variation du coefficient de dilatation qui accompagne la tranformation de l'ozone en oxygène ordinaire caractérise si nettement le changement d'état isomérique que je n'ai pas besoin d'insister sur ce point (1).

3° J'arrive enfin aux corps pour lesquels la variation du coefficient de dilatation correspond à cette sorte de changement d'état qu'on appelle *dissociation* ou *décomposition*, suivant qu'il est partiel ou intégral.

On a prétendu faire entrer dans cette catégorie tous les composés souvent salins, toujours complexes, auxquels l'expérience assigne 8 volumes de vapeur, quelque basse que soit la température à laquelle on opère, comme le chlorhydrate, le bromhydrate, l'iodhydrate d'ammoniaque, les sels correspondants des ammoniaques composées et des bases organiques analogues à l'aniline, etc. Considérant *a priori* comme impossible l'existence de ces 8 volumes, on a prétendu que ces sels étaient dissociés, on voulait dire sans doute décomposés; car, si l'on admet que la matière est dissociée, c'est-à-dire incomplétement décomposée, la partie décomposée et celle qni ne l'est pas devraient avoir la même densité de vapeur, à moins que les nombres donnés par l'expérience fussent très-discordants, ce qui n'est pas.

Il faut donc admettre l'hypothèse que le sel ammoniac et les autres sels en question sont entièrement décomposés, et cette hypothèse ne suffit pas, si l'on veut raisonner avec quelque rigueur. Il faut admettre encore, et sans preuves suffisantes, que la matière décomposée a un volume double de la matière à l'état de combinaison, ce qui n'est pas évident. Ce serait même faux dans bien des cas et en particulier pour l'acide chlorhydrique, Ce gaz possède, à la température de la flamme du chalumeau à gaz hydrogène alimenté par le chlore (vers 1400 ou 1500 degrés), une tension de dissociation considérable. A une température plus élevée sa décomposition pourrait même être complète. Et, cependant, sa densité, prise à toutes ces températures, serait toujours de 4 volumes, le chlore et l'hydrogène étant ou n'étant pas combinés. Le même raisonnement s'applique à tous les corps cités plus haut, représentant 8 volumes et formés comme l'acide chlorhydrique, sans condensation de leurs éléments. Il ne suffit

(1) La notion nouvelle et si précieuse des tensions de transformation introduite dans la science par MM. Troost et Hautefeuille s'appliquerait utilement à la mesure du phénomène en ce qui concerne l'ozone et permettrait sans doute, avec les nombres qu'elle fournit, de pressentir la température où l'ozone, qui subit une sorte de dissociation aux températures que nous atteignons facilement, pourrait exister à l'état de pureté.

donc pas d'admettre, mais il faut prouver qu'à un moment quelconque de leur existence ils ont représenté 4 volumes, sans quoi on fait une pétition de principe.

Mais quelle hypothèse peut-on opposer aux faits suivants, que M. Troost et moi nous citons sans qu'on nous réponde?

1° Le cyanhydrate d'ammoniaque se forme à plus de 1000 degrés par la réaction de l'ammoniaque sur le charbon; il se forme à une température où l'acide cyanhydrique et même une grande partie de l'ammoniaque seraient décomposés s'ils étaient isolés. Comment peut-on admettre, sans une nouvelle hypothèse, qu'une pareille combinaison est détruite à une température de 57 degrés, température à laquelle sa densité de vapeur représente 8 volumes?

2° Le sulfhydrate neutre d'ammoniaque existe bien à 100 degrés; car à cette température il représente 4 volumes avec une condensation égale à $\frac{2}{3}$ (4 volumes d'ammoniaque et 2 volumes d'acide sulfhydrique forment 4 volumes de sulfhydrate neutre). A la même température de 100 degrés, le bisulfhydrate d'ammoniaque (4 volumes d'acide sulfhydrique et 4 volumes d'ammoniaque sans condensation) représente 8 volumes. S'il était décomposé, comme on le prétend, il se partagerait en 2 volumes d'acide sulfhydrique et 4 volumes de sulfhydrate neutre, ce qui ferait en tout 6 volumes et non 8, comme le donne l'expérience. Et, comme le bisulfhydrate se forme au simple contact de l'acide sulfhydrique et du sulfhydrate neutre, je ne vois aucun moyen de supprimer son existence à 100 degrés. Si ces deux corps possèdent incontestablement 8 volumes de vapeur, la question est vidée, et toute hypothèse devient inutile.

Il me resterait encore à parler des densités de vapeur des corps susceptibles d'être dissociés, comme le sel ammoniac, et de donner les méthodes purement physiques qui permettent de reconnaître leur véritable état; mais je ne veux ni abuser de l'attention de l'Académie, ni dépasser les limites réglementaires des communications insérées dans les *Comptes rendus*. Dans une prochaine séance, j'aborderai ce sujet un peu ardu. Sachant la profonde et affectueuse estime que je professe pour le talent et le caractère de mon éminent confrère M. Wurtz, ayant eu le bonheur de donner à mon savant ami M. Berthelot l'occasion d'exprimer d'une manière si brillante ses idées sur cette importante question, l'Académie me pardonnera de l'occuper si longtemps de ce que je crois être la vérité et la doctrine rigoureuse de notre science dans le présent comme dans l'avenir.

Sur les densités de vapeur. — Réponse à M. H. Sainte-Claire Deville.

Par M. Ad. Wurtz (1).

M. H. Sainte-Claire Deville établit qu'il y a trois catégories de corps à densité de vapeur variable, savoir :

1° Des corps dont le coefficient de dilatation change en raison d'un état de dimorphisme : tel serait le cas de l'acide acétique;

2° Des corps dont le coefficient de dilatation varierait en raison d'un changement *isomérique;*

3° Des corps dont le coefficient de dilatation varie en raison de l'état de dissociation où ils se trouvent.

Je fais remarquer d'abord que l'expression de coefficient de dilatation a été appliquée jusqu'ici à un phénomène physique, l'augmentation de volume sous l'inflence d'une élévation de température. Dans un grand nombre de cas, la chaleur fait éprouver aux gaz ou aux vapeurs, indépendamment de la dilatation, un changement d'ordre chimique, une décomposition ou une dissociation (décomposition partielle). Il en est ainsi de l'eau à des températures très-élevées, comme le fait remarquer M. Deville. Mais pourquoi n'a-t-il pas rapproché de ce

(1) Séance du 11 juin.

phénomène la variation de volume que subissent l'acide acétique, l'ozone, le soufre, et qui est due à deux causes : 1° la dilatation par la chaleur; 2° la dissociation par la chaleur? M. H. Sainte-Claire Deville semble confondre ces phénomènes, ou, du moins, il ne les sépare pas nettement dans le cas de l'acide acétique et dans le cas de l'ozone, et les englobe tous deux, en disant que, pour ces deux corps, le coefficient de dilatation change. Soit; mais il faut s'entendre.

A une température voisine de son point d'ébullition, l'acide acétique possède une densité de vapeur plus forte que celle qui répond à une condensation de la molécule en 2 volumes. Comment faut-il interpréter ce fait important découvert par M. Cahours? On peut le faire très-simplement, en admettant qu'à cette température les molécules d'acide acétique peuvent s'unir entre elles par une sorte de polymérisation, et ce fait est en rapport, come l'a fort bien dit M. Grimaux, avec cet autre fait que l'acide acétique peut se combiner avec l'acétate de potasse. Mais, à mesure que la température s'élève, cet acide diacétique, qui est contenu dans la vapeur, à la température du point d'ébullition, et qui en augmente la densité, se dédouble et se convertit en 2 molécules d'acide acétique présentant, à 230 degrés, la densité normale de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$. On peut dire aussi, avec M. Horstmann, que l'anomalie que présente la vapeur d'acide acétique est due à une perturbation de la loi de Mariotte, bien que la perturbation soit un peu forte. Quoi qu'il en soit, M. Deville se méprend en disant qu'à 230 degrés et au delà l'acide acétique se trouve dans un état dimorphique.

J'en dirai autant de l'ozone. Ce corps n'est pas un isomère de l'oxygène, c'est un polymère de ce corps que la chaleur ramène à l'état d'oxygène en dédoublant sa molécule, et ce phénomène de dédoublement occasionne naturellement un changement de volume qu'il ne faut pas confondre avec le phénomène physique de la dilatation.

Les mêmes remarques s'appliquent à la vapeur de soufre. Entre + 500 et 800 degrés, celle-ci augmente de volume non-seulement parce qu'elle se dilate, mais aussi parce qu'elle se dissocie. La molécule S^6 qui occupe 2 volumes à 500 degrés se convertit en 3 molécules de S^2 qui occupent chacune 2 volumes à 800 degrés.

Je n'ai rien à ajouter en ce qui concerne la variation « du coefficient de dilatation » des corps qui sont en état de dissociation ; seulement je suis bien aise de constater que M. Deville admet aujourd'hui que le sel ammoniac est dissocié dans sa vapeur. Mais alors pourquoi dire que « son équivalent » fait 8 volumes? Ce n'est pas le sel ammoniac qui fait 8 volumes, ce sont les produits de sa décomposition, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

En ce qui concerne le cyanhydrate d'ammoniaque, il sera facile de constater sa dissociation en chauffant dans sa vapeur un corps susceptible de dégager de l'ammoniaque, par exemple le chlorure d'argent ammoniacial, dont on aurait, au préalable, étudié la tension de dissociation, selon l'idée de M. Troost.

Un mot sur le sulfhydrate d'ammoniaque, que M. Deville nomme *bisulfhydrate* et que nous formulons $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S$ (S = 32). S'il donne 4 volumes de vapeur (8 volumes en équivalents), cela prouve tout simplement que sa vapeur est entièrement dissociée en $H^2S = 2$ vol. et $AzH^3 = 2$ vol. Quant au sulfure d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}S$, il me paraît nécessaire de reprendre l'étude de sa densité de vapeur. En effet, M. Horstmann est arrivé sur ce sujet à des résultats qui diffèrent de ceux qui ont été indiqués par MM. Deville et Troost. Ce chimiste admet que l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré ne se combinent pas entre 56°.9 et 86°.4, quelles que soient les proportions du mélange (1).

Sur la notation atomique. — Réponse à M. Berthelot.

Par M. Ad. Wurtz (2).

Voici une courte réplique à la réponse de M. Berthelot :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl., t. VI, p. 74.
(2) Séance du 11 juin.

L'ozone, dit-il (juillet, p. 674), devrait se former, selon moi, avec dégagement de chaleur.

En aucune façon. Comme dans le cas de l'eau oxygénée, la réaction qui donne naissance à l'ozone et qui s'accomplit avec absorption de chaleur peut être interprétée très-simplement si l'on tient compte du travail de « ségrégation » des molécules d'oxygène O^2.

$$2O^2 + O^2 = \underbrace{O^2O}_{\text{Ozone.}} + \underbrace{O^2O}_{\text{Ozone.}}$$

On conçoit que cette réaction puisse s'accomplir avec absorption de chaleur, si le dédoublement des molécules d'oxygène absorbe plus de chaleur que n'en dégage la combinaison de O^2 avec O.

Je n'ai rien à ajouter à ce qui a été dit sur la loi de Dulong et Petit. M. Fizeau a remis les choses en place avec une autorité que je n'ai pas en cette matière. J'ai déjà invoqué le témoignage de M. Regnault lui-même, et je prie mes honorables contradicteurs de relire, à cet égard, les considérations exposées à l'article *Sulfure d'argent* (1), et qu'on peut résumer ainsi : Les formules dédoublées des oxydes d'argent, de potassium, de sodium et de lithium sont justifiées et par les lois des chaleurs spécifiques et par l'isomorphisme. M. Regnault termine ainsi :

« Il nous paraît probable, d'après cela, que les équivalents des métaux alcalins doivent être réduits à leur moitié ; nous n'avons cependant pas voulu faire ce changement dans l'ouvrage avant qu'il soit adopté par le plus grand nombre des chimistes. »

Il est adopté, aujourd'hui, par le plus grand nombre des chimistes ; la notation atomique est généralement en usage dans tous les pays de l'Europe, non-seulement pour l'exposé des recherches scientifiques, mais encore dans l'enseignement.

Mais je reviens à la question qui fait le fond du débat. J'ai dit que le principe de l'équivalence ne pouvait pas être maintenu dans la notation chimique, par la raison que ni les dernières particules des corps simples (atomes), ni les particules des corps composés, qui entrent en réaction (molécules), ni les réactions elles-mêmes ne sont équivalentes. MM. Deville et Berthelot n'ont pas contredit cette proposition. Bien plus, M. Berthelot y adhère implicitement : il est obligé d'introduire la notion d'*équivalents multiples*. Nous avons donc deux espèces d'équivalents : les simples et les multiples, et les multiples n'équivalent pas aux simples.

122 d'antimoine représentent l'équivalent multiple de l'antimoine Sb, qui s'unit à Cl^3, tandis que 39 représente l'équivalent simple du potassium qui s'unit à Cl. Sb et K ne sont pas équivalents, et les nombres précédents ne représentent pas de vrais équivalents, mais des poids atomiques.

Il en est de même pour les corps composés. 108 d'acide phosphorique représentent l'équivalent multiqle de cet acide (PO^4H^3) par rapport à 63 d'acide nitrique (AzO^3H), nombre qui représente l'équivalent simple de ce dernier acide. Au lieu de ces termes contradictoires d'équivalents simples et d'équivalents multiples, nous employons les mots *poids atomiques*, *poids moléculaires*. Question de langage, comme le dit M. Berthelot. Sur ce terrain, nous pourrons nous entendre, mais il demeure établi que les quantités des corps qui entrent en réaction ne sont pas équivalentes, et que vous n'avez pas le droit de défigurer, sous prétexte de simplicité, des réactions qui ne sont pas strictement comparables.

En ce qui concerne le poids atomique du carbone, M. Berthelot a fait publiquement, dans la dernière séance, une déclaration dont je prends acte. Il nous concède le poids atomique du carbone = 12 (c'est un équivalent multiple), à condition que nous respections l'équivalent simple de l'oxygène O = 8. Nous le respecterons lorque M. Berthelot nous aura montré un composé minéral ou organique défini, formant 2 volumes de vapeur, et dans lequel entrera un équivalent simple d'oxygène : O = 8.

Que M. Berthelot me permette de lui rappeler ce qu'il a écrit lui-même sur ce sujet :

« Disons d'abord qu'en chimie organique, pour exprimer les transformations, il est utile de rapporter en général, les formules des corps à des poids qui occupent le même volume

(1) *Cours élémentaire de chimie*, t. II, p. 343 et suivantes.

gazeux; tous les chimistes sont d'accord sur ce point. L'équivalent du carbone 6 peut aussi être doublé et identifié avec son poids atomique 12, ce qui simplifie toutes les formules. Pour l'oxygène et le soufre, il y a certainement quelque avantage, en chimie organique, à en doubler aussi l'équivalent; mais ces avantages semblent compensés en chimie minérale, parce que la notation nouvelle détruit le parallélisme des réactions entre les chlorures, les sulfures et les oxydes. Il complique dès lors l'exposé de la science (1). »

La distinction que M. Berthelot établit ici au point de vue de la notation entre la chimie organique et la chimie minérale ne me paraît pas fondée. Une notation bonne en chimie organique ne peut pas être mauvaise en chimie minérale, et si le parallélisme des réactions entre les chlorures et les oxydes n'existe pas, il est inutile de le respecter. Je répète que Berzelius et Thenard écrivaient H^2O, CaO, BaO, PbO; $CaCl^2$, $BaCl^2$, $PbCl^2$, comme nous le faisons aujourd'hui. M. Berthelot a si bien compris l'avantage de la notation atomique qu'il l'a employée dans le livre II de son ouvrage sur la *Synthèse organique*. Pour distinguer les poids atomiques des équivalents simples il barre les symboles, comme nous l'avons fait, il y a vingt ans après, M. Odling. Que M. Berthelot fasse donc un petit effort, et, après nous avoir concédé le poids atomique du carbone = 12, il adoptera le poids atomique de l'oxygène = 16, et la paix régnera entre nous (2).

Un dernier mot et j'ai fini. M. Berthelot nous reproche d'expliquer les phénomènes chimiques par des êtres imaginaires, l'hydroxyle, le carboxyle, le sulfuryle, le carbonyle. Ces êtres imaginaires sont les radicaux dont la conception est due à Lavoisier, à laquelle la découverte du cyanogène par Gay-Lussac, et plus tard celle du cacodyle par M. Bunsen, ont donné un corps. Berzelius l'a adoptée, Liebig et Vœhler l'ont étendue et perfectionnée dans leur admirable travail sur les combinaisons benzoïques; Gerhardt l'avait répudiée d'abord et a fini par s'y rallier, après les découvertes de M. Williamson. Voilà la conception que combat M. Berthelot. Il est vrai que le benzoyle, l'hydroxyle, l'éthyle et tant d'autres radicaux, tels que nous les considérons dans les combinaisons, sont des êtres imaginaires. Nous savons cela et, ce qui plus est, nous l'expliquons. Mais pourquoi traiter le sulfuryle et le carbonyle (M. Berthelot eût pu ajouter l'éthylène) d'êtres imaginaires? Nous les connaissons ceux-là : c'est le gaz sulfureux, c'est l'oxyde de carbone, c'est le gaz oléfiant. Au surplus, la conception des radicaux, que je n'ai garde de confondre avec une loi scientifique véritable, a exercé, comme chacun sait, une influence immense sur le développement de la science, et c'est en vain que M. Berthelot essayerait de le nier. Mais je n'insiste pas : ces choses-là ne sont pas en question dans la discussion actuelle, qui a eu pour objet la notation chimique.

Sur la notation de Berzelius.

Par M. BERTHELOT (3).

M. Wurtz déclare, dans ses dernières Notes, que Berzelius écrivait les oxydes et les chlorures comme des atomistes modernes. Il y a là une équivoque, qu'il me paraît utile de rectifier; car les deux notations sont, en réalité, fort dissemblables. Berzelius écrivait les oxydes métalliques : KO, NaO, CaO, PbO, AgO, tous de la même manière, au lieu de les partager en deux groupes : K^2O, Ag^2O et CaO, PbO. Il écrivait aussi tous les chlorures de la même manière : KCl, $CaCl$, $PbCl$, $AgCl$; et non KCl, $AgCl$, opposés à $CaCl^2$, $PbCl^2$.

De telles formules mettent précisément en évidence les relations équivalentes entre les oxydes, les sulfures et les chlorures.

Mais Berzelius avait ajouté la barre, afin d'exprimer en même temps les relations entre les volumes gazeux de l'oxygène (1 équivalent = 1 volume gazeux, c'est-à-dire 1 atome de Ber-

(1) *La synthèse chimique*, p. 165.

(2) Je dois rectifier ici une petite erreur qui s'est glissée dans ma dernière communication, p. 1267. *Au lieu des mots :* « M. Berthelot, qui a pourtant écrit quelquefois le gaz des marais CH^2, au lieu de C^2H^4 », *il faut lire :* « le gaz oléfiant CH^2 au lieu de CH^4. »

(3) Séance du 18 juin.

zelius) et ceux du chlore, de l'hydrogène, de l'azote, etc. (1 équivalent = 2 volumes gazeux, c'est-à-dire 2 atomes). C'est ainsi qu'il écrivait l'eau : HO; et l'acide chlorhydrique : HCl.

Au lieu de partager les oxydes de l'azote en deux groupes : Az^2O, Az^2O^3, Az^2O^5 et AzO^2, AzO^4, Berzelius écrivait uniformément : $NO, NO^2, NO^3, NO^4, NO^5$; de façon à mettre en évidence la loi des proportions multiples, en même temps que les relations de volume découvertes par Gay-Lussac entre les éléments de ces divers composés.

La notation de Berzelius offrait ainsi l'avantage de manifester aux yeux, d'un seul coup, les relations de poids, les relations de volume et les proportions multiples. La notation atomique moderne jette la confusion dans l'expression de ces dernières (oxyde de l'azote), et elle ne se conforme rigoureusement ni aux relations des poids équivalents (deux classes de métaux), ni aux relations des volumes (mercure et cadmium gazeux).

Sur l'équivalent des composés organiques.

Par M. Berthelot (1).

On a dit quelquefois que l'équivalent des composés organiques était en désaccord avec les formules minérales, les formules organiques étant de moitié trop fortes par rapport à ces dernières. Il ne serait pas nécessaire de relever aujourd'hui une opinion oubliée, si M. Wurtz ne l'avait reproduite dans une discussion récente, en affirmant qu'aucune réaction de la chimie organique ne donne naissance à la formation d'un poids d'eau représenté par $HO = 9$. Il y a là une erreur manifeste, qu'il importe de ne pas laisser s'accréditer plus longtemps. En effet, la formation de ce poids d'eau $HO = 9$ se présente au contraire comme un résultat normal dans une multitude de réactions; de celles, à la vérité, que les atomistes ont fini par oublier, après être d'abord convenu tacitement de ne plus les mentionner, bien qu'elles ne soient ni moins réelles, ni moins essentielles que les autres.

Soit, par exemple, la détermination de l'équivalent de l'acide acétique; pour tous les chimistes, cet équivalent est regardé comme égal à 60. On le détermine par plusieurs méthodes, dont les principales sont les suivantes :

1° On détermine le poids d'acide acétique capable de produire 1 équivalent soit 1 gramme d'hydrogène, en dissolvant un métal (zinc, fer, potassium, etc.),

$$C^4H^4O^4 + Zn = C^4H^3ZnO^4 + H$$

C'est précisément la même méthode que pour l'acide chlorhydrique et les acides minéraux équivalents.

Si l'on prétendait définir comme poids moléculaire de l'acide acétique le poids capable de mettre en liberté une molécule d'hydrogène, c'est-à-dire 2 grammes, d'après les conventions des atomistes, alors le poids moléculaire de l'acide acétique deviendrait nécessairement égal à 120, c'est-à-dire double d'un équivalent. Ce raisonnement est identique à celui que M. Wurtz applique à la détermination du poids moléculaire du potassium.

$$\begin{cases} (K)^2 + 2HCl = 2KCl + H^2 \\ (C^4H^4O^4)^2 + Zn^2 = (C^4H^3ZnO^4)^2 + H^2 \end{cases}$$

2° On détermine le poids d'acide acétique capable de mettre en liberté 1 équivalent, soit 9 grammes d'eau, en agissant sur un oxyde (chaux, baryte, oxyde de zinc, oxyde de plomb, oxyde d'argent) :

$$C^4H^4O^4 + AgO = C^4H^3AgO^4 + HO$$

C'est toujours la même méthode que pour les acides minéraux.

Si l'on voulait au contraire prendre comme poids moléculaire d'acide acétique le poids qui met en liberté une molécule d'eau, soit $H^2O^2 = 18$, au sens des atomistes, le poids moléculaire de l'acide acétique serait encore nécessairement porté à 120, c'est-à-dire doublé :

$$(C^2H^4O^2)^2 + Ag^2O = (C^2H^3AgO^2)^2 + H^2O$$

---

(1) Séance du 18 juin.

Cette conclusion serait une conséquence logique de la notation atomique; mais la notation équivalente n'a point à en répondre.

On voit par là qu'en chimie organique, comme en chimie minérale, l'équivalent de l'eau HO = 9, celui de l'hydrogène, H = 1, et celui de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$ = 60, représentent 3 poids corrélatifs. On peut donner la même démonstration pour l'alcool, $C^4H^6O^2$, et pour l'éthylène C^4H^4, en tant que susceptibles de dégager 1 gramme d'hydrogène par l'action du potassium, ou de se combiner directement avec un poids d'acide chlorhydrique équivalent, HCl = 36,5; et ce genre de démonstration, fondé sur des combinaisons directes ou des sub stitutions équivalentes, s'étend à tous les composés organiques.

LA DISCUSSION DE MM. WURTZ, DEVILLE ET BERTHELOT

Par M. A. Naquet.

Au cours de l'intéressante discussion qui s'est élevée à l'Académie des sciences entre MM. Sainte-Claire Deville, Wurtz et Berthelot, discussion dans laquelle M. Wurtz s'est élevé à une si grande hauteur, M. Berthelot a reproduit en dernier lieu un certain nombre d'objections auxquelles M. Wurtz, qui les avait déjà victorieusement combattues dans ses précédentes communications, n'a pas cru devoir répondre de nouveau.

Je le comprends, car il n'est pas possible de piétiner éternellement sur une même place. Je veux cependant revenir une fois encore sur ces objections de M. Deville et de M. Berthelot, et cela dans l'espoir de voir enfin leurs auteurs répondre à notre argumentation d'une manière précise, au lieu de se tenir toujours à côté comme ils l'ont fait, — M. Berthelot surtout, — lorsqu'il a essayé de réfuter M. Wurtz.

M. Sainte-Claire Deville qui, — à juste titre, — n'aime pas les causes occultes, les mots mis à la place des faits, repousse l'hypothèse des atomes et des molécules, et M. Berthelot ajoute qu'on ne saurait scientifiquement les admettre parce qu'on ne les a jamais vus.

Je passe sur cette boutade, qui serait indigne de la grande intelligence de son auteur, si l'on ne savait M. Berthelot trop philosophe pour ne point reconnaître que la science serait bien bornée au cas où on la limiterait aux vérités perceptibles par la vue ou par le toucher, et j'arrive à l'objection de M. Sainte-Claire Deville, qui voit dans la théorie atomo-moléculaire une théorie métaphysique.

Pour les savants de notre époque il y a tout autre chose dans cette théorie. Nous y voyons à la fois l'expression d'un fait et un procédé de l'esprit, un langage, qui nous permet d'exprimer simplement les relations connues des divers corps entre eux et d'en faire découvrir de nouvelles.

Il est en effet hors de doute, ainsi que l'a établi M. Wurtz, ainsi que nous l'établissions nous-mêmes en 1875 dans le *Moniteur scientifique* (1), en rendant compte d'un travail de M. Berthelot sur la combustion ménagée des hydrocarbures, que les partisans attardés de la soi-disant théorie des équivalents se mettent en contradiction constante avec eux-mêmes : M. Deville, lorsqu'il écrit le sulfate d'aluminium $Al^2O^33SO^3$, au lieu de l'écrire $Al^{1/3}O.SO^3$; M. Berthelot, lorsqu'il écrit l'eau H^2O^2 et l'anhydride carbonique C^2O^4. Il faudrait les écrire HO et CO^2 (O = 8.C = 6.), pour se maintenir rigoureusement dans la théorie des équivalents.

Il faudrait aussi, — M. Berthelot en convient en admettant pour un même corps simple des équivalents différents, — écrire le bichlorure de mercure $Hg^{1/2}Cl$ et non point $HgCl^2$.

Mais il est aisé de voir qu'en admettant ainsi pour presque tous les corps des équivalents multiples, on arriverait à des formules qui ne feraient plus ressortir les analogies, les similitudes des réactions; à des formules qui se réduiraient à exprimer la composition centési-

(1) Numéro d'août, p. 750.

male des corps et qui, sous le prétexte de tout simplifier, compliqueraient tout au point de faire de l'étude de la chimie un véritable chaos.

Aussi presque tous les partisans des formules en équivalents ont-ils été inconséquents, et ont-ils transformé leur théorie en une théorie atomique incomplète et inavouée.

Un seul chimiste me paraît avoir proposé un système de notation d'où toute hypothèse soit absente, c'est M. Brodie (1), et je ne sache pas qu'aucun autre savant ait accepté ce système ou du moins en ait fait usage.

Si donc M. Deville et M. Berthelot se servent d'une notation dans laquelle intervient le raisonnement, où les analogies trouvent leur place, ils ne doivent pas s'étonner que nous ayons généralisé, complété ce système imparfait, en lui donnant sa vraie forme, sa véritable expression.

D'ailleurs, les hypothèses ne sont scientifiquement condamnables que lorsqu'on les prend pour des vérités objectives, et que l'on cherche à mettre un mot à la place d'un fait. Mais les hypothèses acceptées par les esprits cultivés, non comme des vérités absolues, mais comme des procédés logiques de nature à permettre la coordination des faits connus et la découverte de faits nouveaux, les hypothèses ainsi comprises sont non-seulement utiles mais encore nécessaires, et aucune peut-être n'a été, à ce double point de vue, plus féconde que la théorie atomique.

Il y a plus, cette théorie, à côté des conceptions non démontrées qu'elle renferme, contient une affirmation réelle, non hypothétique.

Laissons de côté les suppositions plus ou moins ingénieuses que l'on peut enfanter relativement à la constitution de la matière et examinons les phénomènes qui se passent sous nos yeux, puisque M. Berthelot tient à voir ce qu'il affirme.

Un premier fait est indéniable : c'est que lorsqu'on broie un corps solide au moyen d'appareils mécaniques appropriés, on divise ce corps en particules d'une extrême ténuité, mais que nous pouvons encore voir, et dont nous pouvons même mesurer les dimensions à l'aide d'un microscope.

Ces particules qui, à volume égal, ont des poids qui sont entre eux comme les densités des solides dont elles proviennent, pourraient être considérées comme les derniers degrés de division des corps, comme des *molécules*, si les forces mécaniques étaient les seuls moyens de division de la matière que nous possédions.

Il n'en est point ainsi. Si l'on chauffe, en effet, chacune de ces particules — en la supposant volatile, — elle se réduit en vapeur, occupe alors un volume beaucoup plus considérable, et peut de nouveau être divisée et subdivisée.

La force physique, que nous nommons *calorique*, a donc poussé plus loin la division de la matière que ne l'avait fait le broiement, et quoique les particules ainsi produites échappent à la vue et au toucher, il est clair qu'elles existent, car on ne peut admettre que la chaleur ait divisé la matière jusqu'à l'infini; car à la division produite par elle il y a certainement une limite.

Comme il faut exprimer les choses par des noms, nous donnons à ces particules produites par la division de la matière au moyen des forces physiques le nom de *molécules*, et nous cherchons à déterminer les rapports pondéraux qui existent entre les molécules des différents corps.

La molécule est-elle le dernier degré de division auquel nous puissions atteindre? évidemment non.

Si vous prenez de la vapeur d'eau ou du gaz chlorhydrique, pour si faible que soit le volume sur lequel vous opérez, vous trouverez ces gaz toujours parfaitement homogènes, formés d'une seule et même substance : l'acide chlorhydrique ou l'eau.

Mais si vous faites agir sur eux des réactifs chimiques, vous scindez l'eau en deux corps, l'hydrogène et l'oxygène, et l'acide chlorhydrique en deux corps, l'hydrogène et le chlore.

La chimie nous a donc procuré le moyen de pousser la division de la matière plus loin que nous n'avions pu le faire par le changement d'état physique. Chaque *molécule* d'eau a pu être

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1868, t. XXI, p. 367 et suivantes.

divisée en deux parcelles au moins de matière distincte, et il en est de même de l'acide chlorhydrique.

A ce degré de division de la matière, le dernier que nous puissions atteindre jusqu'à ce jour, il faut encore un nom. Nous le nommons *atome.*

Jusqu'ici nous n'avons pas fait d'hypothèses. Que la matière soit ou non continue, il y a des masses qui fonctionnent dans les phénomènes physiques et que — sans hypothèse sur leur nature — nous nommons *molécules;* des masses qui interviennent dans les réactions chimiques et que — sans plus d'hypothèse — nous nommons *atomes.* Nous cherchons ensuite — et c'est là que l'hypothèse intervient — à déterminer les poids relatifs de ces masses et à en déduire les analogies chimiques, les similitudes et les dissemblances des réactions. Cela nous permet de grouper les phénomènes de la chimie en un tout concordant et harmonique.

Rien jusque-là qui ne soit conforme aux principes de la plus saine philosophie.

Mais ce qui blesse M. Berthelot, c'est que nous admettions que la molécule de certains corps simples comme l'oxygène et le chlore soit formée de plusieurs atomes. M. Berthelot n'a pas vu les molécules complexes, et malgré les nombreuses preuves que possède la science, et que je n'énumérerai pas ici, il est incrédule sur ce point.

M. Wurtz lui a cité le fait de l'ozone, résultant de la réduction de trois volumes d'oxygène à deux, c'est-à-dire de la combinaison de l'oxygène avec lui-même.

Ce fait ne convainc pas M. Berthelot, et celui-ci répond à M. Wurtz que l'ozone est un corps formé avec absorption de chaleur, ce qui ruine l'hypothèse des atomistes sur sa constitution.

M. Wurtz avait beau jeu pour démontrer à M. Berthelot que c'est là, au contraire, ce qui est le plus solide appui du système des atomistes. Il a préféré laisser le lecteur tirer cette conséquence de ce qu'il avait antérieurement écrit. Nous éprouvons, quant à nous, le désir de la tirer nous-même et de la soumettre à M. Berthelot.

Ce qui nous étonne, en effet, c'est que ce savant ne voie pas que le fait des corps formés avec absorption de chaleur est un fait contradictoire à la théorie mécanique de la chaleur, qu'il y a là une antinomie dont il faut rechercher la synthèse.

Que penserait M. Berthelot si on venait lui dire :

« La théorie enseigne qu'élever un corps à une certaine hauteur est un travail qui absorbe une certaine quantité de force vive, laquelle redevient libre, si le corps abandonné à lui-même tombe de la hauteur à laquelle il avait été élevé.

« Il y a cependant une classe de corps, les aérostats, qui développent de la force en s'élevant et qui en absorbent pour redescendre. »

M. Berthelot rirait.

Il répondrait qu'à cause de la présence de l'air, on ne mesure que des différences : que la force nécessaire pour élever une pierre est égale à celle qu'il faudrait pour élever cette pierre dans le vide, diminuée de celle que met en liberté un volume égal d'air pour tomber de la même hauteur ; que de même la pierre, en tombant, rend libre une quantité de force vive égale à celle qu'elle développerait en tombant dans le vide, diminuée de celle qui est nécessaire pour élever à la hauteur, d'où elle est descendue, un volume d'air égal au sien.

Il ajouterait que cette différence, positive avec tous les corps plus lourds que l'air, devient négative avec les corps plus légers tels que les aérostats, et que dès lors la prétendue exception rentre dans la règle générale.

Cette réponse est celle que fait M. Wurtz à M. Berthelot.

Aucun corps ne pourrait se créer avec absorption de chaleur — puisque toute combinaison développe de la force vive — si ce que nous prenons pour combinaison n'était le plus souvent *double décomposition.* Mais dès que ce sont des phénomènes de double décomposition que l'on observe, ce qui paraissait inadmissible devient facile à concevoir. Il y a dégagement de chaleur par suite de la combinaison, absorption de chaleur par suite de la décomposition, et le résultat total, qui n'est qu'une différence, peut être positif ou négatif. Il est le plus souvent positif. Il est négatif dans des cas exceptionnels comme celui de l'ozone et des explosifs en général.

Si, en effet, on admet que la molécule d'oxygène ordinaire soit $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ et que la molécule de l'ozone soit $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O$, la réaction qui donne lieu à la formation de l'ozone est la suivante :

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{Ozone.}}$$

C'est-à-dire qu'une molécule d'oxygène s'est décomposée avec absorption de chaleur conformément à la loi générale, et que chacun des atomes d'oxygène devenu libre s'est combiné avec une molécule d'oxygène en dégageant de la chaleur, toujours conformément à la loi. Seulement comme la tendance qu'a l'oxygène à former l'ozone est faible, la quantité de chaleur dégagée dans l'acte de combinaison est inférieure à la quantité de chaleur absorbée dans l'acte de décomposition, et le phénomène extérieur que l'on observe est une absorption de calorique.

M. Berthelot a cru battre M. Wurtz en faisant intervenir les quantités de chaleur dégagées et les expressions *endothermiques* et *exothermiques;* il aurait, au contraire, fourni aux partisans de la théorie atomique — s'il n'avait pas été connu d'eux depuis longtemps — l'argument le plus solide, le plus décisif peut-être de tous ceux sur lesquels reposent leurs idées.

Il est fâcheux que l'on soit tenu de développer — ailleurs que dans des ouvrages élémentaires — des idées aussi simples et aussi conformes à toutes les lois qui constituent les fondements de la science; mais il le faut bien, puisqu'il se trouve encore — tant est puissant l'esprit de système — des savants de premier ordre qui refusent de les accepter au nom de je ne sais quelle méthode philosophique qui se dit positive et qui ne serait que chaotique si, heureusement pour eux et pour nous, ceux qui l'adoptent ne se mettaient perpétuellement en contradiction avec eux-mêmes, se bornant à changer les termes, mais rendant involontairement un perpétuel hommage à ce qu'ils prétendent condamner.

P. S. — Depuis le jour où j'ai rédigé les lignes qui précèdent, la discussion a continué entre MM. Wurtz, Sainte-Claire Deville et Berthelot. M. Wurtz a naturellement opposé à M. Berthelot, au sujet de l'ozone, les arguments que j'ai donnés plus haut, et cette fois M. Berthelot n'y a pas répondu. Prenons-en acte.

Mais par contre, — et dans une affirmation toute nouvelle chez lui, — M. Berthelot prétend aujourd'hui qu'il se dégage souvent une quantité d'eau égale à 9 dans les réactions organiques, et il en donne pour preuve la réaction des oxydes métalliques sur l'acide acétique.

Il est évident qu'en ne tenant aucun compte de l'hydrogène qui se trouve dans l'hydrate potassique, ou en écrivant arbitrairement la potasse anhydre KO ($O = 8$), M. Berthelot peut faire intervenir dans les réactions une quantité d'eau égale à 9; mais il devrait d'abord nous prouver que l'oxyde de potassium est KO et non K^2O, comme le démontrent les analogies avec les oxydes organiques, tels que l'oxyde de méthyle, d'éthyle, etc.

M. Berthelot oublie d'ailleurs que si l'acide acétique renfermait 1 équivalent d'eau toute formée, s'il répondait à la formule $C^4H^3O^3.HO$, son anhydride pourrait se former par simple deshydratation — et de même pour l'anhydride des alcools monoatomiques — ce qui n'est pas — ainsi que cela résulte des admirables expériences de Williamson et de Gerhardt.

Quand M. Berthelot, qui ne saurait contredire à ces faits, nous expliquera pourquoi les acides et les alcools monoatomiques ne peuvent se deshydrater qu'en doublant leurs molécules, tandis que les acides et les alcools polyatomiques se deshydratent directement, il pourra prétendre qu'il se dégage dans les réactions organiques une quantité d'eau égale à 9. Jusque-là la science le lui interdit.

COMMUNICATIONS DU LABORATOIRE DE L'UNIVERSITÉ DE HALLE

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA VÉRATRINE

Par MM. Ernst Schmidt et Rud. Koeppen (1).

Depuis longtemps la vératrine est connue comme la base la plus importante des graines de cevadille et de l'ellébore blanc; elle a été l'objet de nombreuses recherches; cependant, on peut le dire, la connaissance de ce corps si important en médecine et en pharmacie est encore défectueuse. Que l'on compare les analyses, on verra, du premier coup d'œil, jusqu'à quel point diffèrent les opinions émises par les divers observateurs sur la nature et la composition de cette base importante. Les recherches de Merck (2) qui avait réussi à préparer à l'état cristallisé et la vératrine et son double sel d'or, semblaient, à la vérité, avoir décidé de la composition et établi la formule $C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ (3); cependant, les recherches de Weigelin (4) ont fait surgir de nouveaux doutes, car ce chimiste attribue à la vératrine la formule $C^{104}H^{172}N^2O^{30}$, soit $C^{52}H^{86}N^2O^{15}$, dans laquelle il n'y a que la moitié de l'azote admis dans la formule de Merck. D'autre part, tandis que, selon Merck, la vératrine apparaît comme une base monacide, d'après Weigelin elle aurait, dans le sel double qu'elle forme avec l'or, le caractère d'une base biacide.

Élucider en partie ces différences, d'autre part préciser quel rapport existe entre la vératrine commerciale et la vératrine cristallisée, ainsi que la vératrine soluble dans l'eau, laquelle, au témoignage de Weigelin, est facilement produite par la première : voilà les motifs qui nous font entreprendre une nouvelle étude de cette base. De cette étude, voici les résultats :

I. — Préparation de la vératrine

Pour entrer en possession d'une matière première exempte des autres bases contenues dans les graines de cevadille, savoir : la sabadilline et la sabatrine, ainsi que d'autres impuretés, nous avons jugé expédient de préparer la vératrine elle-même, d'autant plus qu'il paraissait intéressant de comparer directement le produit ainsi obtenu et les variétés que l'on trouve dans le commerce. A cet effet nous avons, à l'instar de Weigelin, combiné les diverses méthodes de préparations qui ont été indiquées par divers observateurs. En conséquence de cette détermination, voici comment nous avons procédé :

Nous avons fait bouillir avec de l'eau à laquelle avait été ajouté de l'acide sulfurique en proportion convenable, 5 kilogrammes de graines de cevadille, dépouillées de leur gousse et grossièrement concassées. Nous avons filtré la décoction à chaud sur un linge, nous l'avons concentrée jusqu'à ce que son poids fût devenu égal à celui des graines employées, puis nous avons laissé déposer et nous avons filtré. Nous avons opéré de cette façon sur plusieurs parties de 5 kilogrammes. Relativement à la proportion d'acide sulfurique ajoutée à l'eau, nous dirons : dans la première décoction nous avons employé, conformément à une indication de Tasmer, pour chaque dose de graines, 300 grammes d'acide; pour les décoctions suivantes, nous avons employé relativement moins d'acide et nous avons observé, avec ce chimiste, que lorsque la proportion d'acide augmentait, la nature mucilagineuse des décoctions diminuait beaucoup.

Bien que les extraits sulfuriques ainsi obtenus présentassent une couleur brune assez fon-

(1) *Annales de Liebig*, 19 février 1877.

(2) *Justus Liebig's Annalen*, t. LXLXV, p. 200.

(3) $C = 6$.

(4) *Jahresbericht der Fortschritte der Pharmacie* (Compte-rendu annuel des progrès de la pharmacie), 1871, p. 28.

Dragendorff. *Beitræge zur gerichtlichen Chemie* (Contributions à la chimie légale), 1872, p. 94.

cée, ils furent employés directement pour la préparation de la vératrine brute; pour séparer tout à fait cette dernière, on la mélangeait, à l'ébullition, avec un excès d'ammoniaque. Au sein du liquide noirâtre, l'addition d'ammoniaque déterminait facilement la précipitation de la vératrine à l'état de masse brune résineuse, que l'on pouvait toutefois aisément filtrer et laver à l'eau chaude. Le lavage fût continué jusqu'à ce que l'eau fut complétement incolore.

Ni les premières liqueurs filtrées, ni les eaux de lavage ne se troublèrent, quand on recommença à chauffer; elles ne se troublèrent pas davantage après un repos prolongé et l'on ne constata aucune nouvelle précipitation de vératrine : la préparation avait donc été complète et la solution n'avait rien retenu.

Pour purifier d'une manière plus complète la vératrine brune ainsi obtenue, nous l'avons, après dessiccation, traitée par l'éther jusqu'à ce qu'il ne se dissolvît plus rien; nous nous proposions de séparer ainsi la base proprement dite de la résine mélangée et des autres impuretés.

L'éther des dissolutions de vératrine a été alors complétement éliminé, soit par distillation, soit par évaporation du résidu au bain-marie; la base qui restait en dernier lieu devait, par digestion avec l'acide chlorhydrique étendu, être transformée en chlorhydrate, que l'on voulait ensuite reprendre par l'eau. Le liquide un peu trouble a été facilement, après refroidissement et dépôt, séparé par filtration; il n'avait plus qu'une coloration rouge brunâtre; la vératrine a été de nouveau complétement précipitée à l'ébullition par un excès d'ammoniaque. Cet alcaloïde s'est déposé à l'état d'une masse agglomérée, blanc-jaunâtre; pour continuer à la purifier on l'a séparée de la liqueur mère, on l'a fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, puis on l'a rassemblée sur un filtre, on l'a lavée à l'eau chaude, et enfin on l'a de nouveau dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu. Nous avons répété, avec la vératrine précipitée de cette nouvelle liqueur par l'ammoniaque à l'ébullition, l'opération précédemment décrite et nous avons enfin obtenu ainsi un produit qui, desséché, était tout à fait blanc et qui pouvait, à tous les points de vue, être comparé aux meilleures vératrines du commerce.

Pour 5 kilogrammes de semence de cevadille, nous avons obtenu un rendement de vératrine variant de 50 à 56 grammes.

Comparons avec ces résultats ceux qui ont été annoncés par d'autres auteurs; le rendement que nous avons obtenu concorde avec celui que Couerbe (1) a fait connaître, mais il diffère essentiellement de celui que Vasmes (2) a indiqué. Selon le premier de ces chimistes, une livre de graine donnerait quelques drachmes de vératrine; selon le second, les graines de cevadille n'en contiendraient que $^1/_3$ pour 100, ce qui ferait, pour 5 kilogrammes de semence, 15 grammes seulement d'alcaloïde. Quand nous traiterons de la vératrine commerciale, nous parlerons des propriétés, de la composition, etc., de la vératrine ainsi préparée.

Vératrine cristallisée. — Pour préparer la vératrine, particulièrement propre à l'analyse, nous avons suivi le procédé indiqué par Merck (3). Nous avons employé pour cela de la vératrine que nous avions préparée nous-mêmes et de la vératrine du commerce, mais après nous être convaincus, par l'essai des réactions et par l'analyse, de la pureté de cette dernière. L'alcaloïde a été dissous dans trois fois sa quantité d'alcool, le liquide a été chauffé et additionné d'eau, jusqu'à ce qu'un trouble persistant, dû à la base séparée, apparût; en ajoutant de l'alcool goutte à goutte, on a fait s'évanouir ce trouble, et enfin on a évaporé, aussi lentement qu'il était possible, dans un gobelet de verre, la solution ainsi préparée. Au début, il se sépare de la vératrine cristallisée à peu près pure, mélangée seulement avec une très-petite quantité d'une base résineuse; cependant, cette dernière s'augmente au fur et à mesure que le liquide devient, par évaporation, plus pauvre en alcool, et finit par se déposer au fond du vase en une masse brune, transparente, liquide à chaud. La vératrine cristallisée séparée la première peut être purifiée facilement : on la lave avec de l'alcool étendu, on aspire les caux-

(1) *Justus Liebig's Annalen*, t. IX, p. 109.
(2) Gmelin. *Handbuch*, 4e édition, t. VII, p. 2150.
(3) *Justus Liebig's Annalen*, t. LXLXV, p. 200.

mères et on presse entre des feuilles de papier buvard ; il est plus difficile d'éliminer de ces masses résineuses les parties cristallines qu'elles retiennent encore.

Nous avons essayé en premier lieu d'effectuer cette séparation, conformément aux indications de Weigelin, en faisant simplement macérer avec de l'eau froide. Selon Weigelin, la base résineuse se dissoudrait peu à peu et la vératrine cristalline resterait. Nous n'avons pas réussi, en opérant de cette façon. Du reste, par suite de ce traitement, de petites quantités de matière passèrent en solution aqueuse, mais, cependant, pas en quantité suffisante pour qu'il fût possible d'éliminer ainsi toute la vératrine résinoïde. Plus facile et plus complète est la séparation avec l'alcool de concentration ordinaire. Que l'on arrose en effet la substance séparée pendant l'évaporation de la solution alcoolique, étendue, de vératrine, prise, après refroidissement, en une masse résinoïde, qu'on l'arrose, dis-je, avec un volume d'alcool égal au sien et qu'on la laisse longtemps en contact avec cet alcool en remuant de temps en temps, toute la base résinoïde se dissout peu à peu en un liquide sirupeux, tandis que la vératrine cristallisée est en grande partie insoluble et peut être séparée par filtration, aspiration, lavage final avec un peu d'alcool et compression entre des feuilles de papier à filtre. Les solutions alcooliques ainsi obtenues en même temps que de petites quantités de vératrine cristalline ont été de nouveau étendues d'alcool ; après avoir ajouté de l'eau, on a encore une fois évaporé et l'on a obtenu encore une fois de petites quantités des cristaux désirés. On a renouvelé ces opérations, aussi longtemps que l'on a pu observer une séparation de cristaux de vératrine. Cependant, le rendement total était relativement très-petit.

La vératrine cristalline ainsi préparée a été dissoute dans l'alcool et la solution abandonnée à l'évaporation spontanée. Il a été facile, grâce à ce procédé, d'obtenir la vératrine en cristaux bien formés qui tantôt présentaient la forme d'aiguilles groupées concentriquement et tantôt se disposaient sous forme compacte. Comme Merck, nous avons observé que les cristaux, complétement transparents au début, devenaient, au bout de peu de temps, troubles et opaques, sans que l'on pût attribuer ce phénomène à une perte d'eau de cristallisation, car il a été impossible de constater par l'analyse que les cristaux renfermaient de l'eau en cet état.

Quant aux autres propriétés de la vératrine cristallisée, nous ne pouvons que confirmer les assertions de Merck et de Weigelin, en ajoutant seulement que le point de fusion se trouve à 205 degrés.

Les analyses du corps desséché à 100 degrés ont donné les nombres suivants :

I.	$0^{gr}.262$ de substance ont donné	$0^{gr}.623$	de CO^2	et	$0^{gr}.202$	de H^2O.
II.	$0^{gr}.193$ — —	$0^{gr}.4675$	—		$0^{gr}.157$	—
III.	$0^{gr}.272$ — —	$0^{gr}.641$	—		$0^{gr}.210$	—
IV.	$0^{gr}.201$ — —	$0^{gr}.476$	—		$0^{gr}.157$	—
V.	$0^{gr}.256$ — —	$0^{gr}.608$	—		$0^{gr}.202$	—
VI.	$0^{gr}.125$ — —	$0^{gr}.296$	—		$0^{gr}.0935$	—
VII.	$0^{gr}.1588$ — —	$0^{gr}.3782$	—		$0^{gr}.123$	—

VIII. $0^{gr}.598$ — —, lors du dosage de l'azote par la chaux sodée et de la calcination du sel double de platine, $0^{gr}.119$ de platine, d'où $0^{gr}.016838$ d'azote.

IX. $0^{gr}.2502$ de substance ont donné $5^{cc}.6$ d'azote, mesurés lorsque le baromètre marquait $746^{mm}.7$ et le thermomètre 12° centigrades, d'où $0^{gr}.00653$ d'azote.

X. $0^{gr}.5465$ de substance ont donné $12^{cc}.2$, le baromètre étant à $747^{mm}.8$ et le thermomètre à 15°.6 centigrades, ce qui correspond à $0^{gr}.01401757$ d'azote.

Dans 100 parties :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C......	64.85	64.39	64.27	64.59	64.77	64.58	64.95	....	....	....
H......	8.56	8.81	8.58	8.68	8.77	8.31	8.61	....	....	....
N......	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	2.82	2.61	2.56

Les nombres précédents conduisent à la formule :

$$C^{32}H^{50}NO^9$$

C'est celle qui leur correspond le mieux. Elle exige :

C^{32}	384	64.86
H^{50}	50	8.61
N	14	2.36
O^9	144	24.17
	592	100.00

On a déjà dit que Merck a attribué à la vératrine la formule $C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ ou $C^{32}H^{52}N^2O^8$. Il s'appuyait sur les données analytiques suivantes :

	Calculé.		Trouvé (Merck).				
			I	II	III	IV	V
C^{32}	384	64.86	64.73	64.51	64.99	65.00	...
H^{52}	52	8.78	8.84	8.55	8.76	8.70	...
N^2	28	4.73	.....	.....	.....	.....	5.5
O^8	128	21.63	.....	.....	.....	.....	...
	592	100.00					

Bien que la formule $C^{52}H^{86}N^2O^{15}$ (notation atomique) donnée à la vératrine par Weigelin diffère de la formule de Merck et de la nôtre, les nombres déterminés par Weigelin concordent bien avec ceux qui ont été trouvés par Merck et ceux que nous-mêmes avons constatés :

	Calculé.		Trouvé.				
			I	II	III	IV	V
C^{52}	624	63.81	64.42	....	....	....	....
H^{86}	86	8.79	8.70	....	....	....	....
N^2	28	2.86	.....	2.92	2.95	2.86	2.87
O^{15}	240	24.54	.....	....	....	....	....
	978	100.00					

La comparaison des nombres fournis par Merck, par Weigelin et par nous, au sujet de la vératrine, montre que les nôtres concordent bien avec ceux de Weigelin et que, pour ce qui concerne le carbone et l'hydrogène, ils se rapprochent également de ceux donnés par Merck. Si, malgré cette concordance entre nos analyses et celles de Weigelin, nous n'acceptons pas la formule $C^{52}H^{86}N^2O^{15}$ proposée par ce chimiste, c'est parce qu'elle ne répond pas bien aux nombres trouvés pour le carbone et l'hydrogène, et que d'autre part elle est en désaccord avec les analyses de la combinaison double, ou d'or, ou de platine, ou de mercure. Au contraire, toutes les données que nous avons établies, ainsi que celles fournies par Merck, sauf le nombre relatif à l'azote qui provient d'une seule détermination, répondent bien à la formule :

$$C^{32}H^{50}NO^9$$

qui se rapproche beaucoup de celle de Merck. Si nous donnons deux atomes d'hydrogène de moins que Merck, cette décision nous paraît légitimée par les analyses de Merck, lesquelles, comme la plus grande partie des nôtres, ont été faites dans le tube à bec.

Sulfate de vératrine $(C^{32}H^{50}NO^9)^2H^2SO^4$. — La combinaison de l'acide sulfurique avec la vératrine a déjà été préparée et analysée par plusieurs chercheurs, citons Couerbe (1), Pelletier et Caventou (2), Merck (3).

Les données analytiques que nous avons sur ce sujet concordent suffisamment. Il n'en est pas de même de celles relatives aux propriétés de ce sel. Couerbe annonce qu'il l'a obtenu cristallisé, Merck n'a pu le préparer qu'à l'état amorphe.

Bien que, pour nos essais, nous ayons neutralisé exactement, par l'acide sulfurique étendu,

(1) *Liebig's Annalen*, t. IX, p. 112.
(2) *Gmelin's Handbuch*, 4e édition, t, VII, p. 2154.
(3) *Liebig's Annalen*, t. XCV, p. 203.

de la vératrine cristallisée très-pure, et que nous ayons évaporé ensuite la solution dans le vide, la masse qui restait ne présentait aucune trace de cristallisation.

Les analyses du sel desséché à 100 degrés ont donné les nombres suivants :

I. 1gr.142 de substance ont donné 0gr.203 de $BaSO^4$, correspondant à 0gr.0697 de SO^3.
II. 0gr.897 — — 0gr.158 — — 0gr.05425 —

De là, la formule $(C^{32}H^{50}NO^9)^2H^2SO^4$.

	Calculé.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{64}	768	59.90	....	....
H^{102}	102	7.95	....	....
N^2	28	2.18	....	....
O^{19}	304	23.71	....	....
SO^3	80	6.26	6.10	6.05
	1282	100.00		

Merck a trouvé en moyenne 6.30 pour 100 de SO^3, Pelletier et Caventou ont trouvé 6.23 pour 100.

Chlorhydrate de vératrine, $C^{32}H^{50}NO^9HCl$. — Couerbe dit qu'il a obtenu ce sel comme le sulfate, sous forme cristallisée. Cependant, il nous a été impossible, pour l'un comme pour l'autre, de confirmer cette assertion ; car la solution évaporée ne laissait, à l'instar de la première, qu'une masse amorphe, facile à broyer, soluble dans l'eau. Les assertions de Couerbe, relatives à la faculté de cristallisation de ces deux combinaisons, devaient d'autant plus surprendre que la vératrine amorphe était la seule dont disposait ce chimiste.

Les analyses du sel, desséché à 100 degrés, ont donné les nombres suivants :

I. 1gr.909 de substance ont donné 0gr.418 de AgCl, correspondant à 0gr.10626 de ClH.
II. 1gr.108 — — 0gr.240 — — 0gr.06101 —

De là, la formule $C^{32}H^{50}NO^9HCl$.

	Calculé.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{32}	384	61.11	....	....
H^{50}	50	7.95	....	....
N	14	2.23	....	....
O^9	144	22.91	....	....
HCl	36.5	5.80	5.57	5.51
	628.5	100.00		

Pelletier et Caventou annoncent 4.14 pour 100 de HCl.

Chlorure double d'or et de vératrine, $C^{32}H^{50}NO^9HCl + AuCl^3$. — La combinaison double de la vératrine avec le chlorure d'or a été également préparée déjà par Merck et en dernier lieu par Weigelin. Cependant, les nombres obtenus par ces deux chimistes ne concordent pas entre eux. Tandis que Merck représente cette combinaison par la formule $C^{32}H^{52}N^2O^8HCl + AuCl^3$ et attribue ainsi à la vératrine le caractère d'une base monacide. Weigelin lui donne la formule $C^{52}H^{86}N^2O^{15},2HCl + 2AuCl^3$ et considère, par conséquent, la vératrine comme étant biacide.

Pour préparer cette combinaison, que sa facile cristallisabilité fait considérer comme un moyen de contrôle important de la formule de la vératrine établie par nous, nous avons mélangé de chlorure d'or une solution concentrée de chlorhydrate de vératrine (préparée au moyen de cristaux de vératrine très-pure), aussi longtemps que l'on a pu voir s'augmenter le précipité jaune, volumineux, qui se précipitait immédiatement, nous avons ensuite rassemblé ce précipité sur un filtre aspirateur, nous l'avons lavé à l'eau et desséché. Nous avons ensuite dissous, dans l'alcool chaud, la combinaison sèche et nous avons abandonné la solution à l'évaporation spontanée.

La combinaison s'est précipitée en belles aiguilles jaunes, bien formées, ce qui justifie l'assertion de Merck. Ces aiguilles, après une nouvelle cristallisation, ont été analysées.

L'analyse du sel, desséché à 100 degrés, a fourni les nombres suivants :

I. $0^{gr}.220$ de substance ont donné $0^{gr}.328$ de CO^2 et $0^{gr}.120$ de H^2O.
Résidu, $0^{gr}.0235$ de Au.

II. $0^{gr}.2095$ de substance ont donné $0^{gr}.314$ de CO^2 et $0^{gr}.1055$ de H^2O.
Résidu, $0^{gr}.044$ de Au.

III. $0^{gr}.2175$ de substance ont donné $0^{gr}.328$ de CO^2 et $0^{gr}.112$ de H^2O.
Résidu, $0^{gr}.0455$ de Au.

IV. $0^{gr}.220$ de substance ont donné $0^{gr}.330$ de CO^2 et $0^{gr}.103$ de H^2O.
Résidu, $0^{gr}.0465$ de Au.

V. $0^{gr}.244$ de substance ont donné $0^{gr}.369$ de CO^2 et $0^{gr}.119$ de H^2O.
Résidu, $0^{gr}.0513$ de Au.

VI. $0^{gr}.2833$ de substance ont donné $0^{gr}.4325$ de CO^2 et $0^{gr}.143$ de H^2O.

VII. $0^{gr}.1669$ — — $0^{gr}.254$ — $0^{gr}.080$ —

Dans 100 parties :

	C.	H.	Au.
I.	40.66	6.06	21.36
II.	40.88	5.60	21.00
III.	41.13	5.72	20.92
IV.	40.91	5.20	21.14
V.	41.25	5.42	21.02
VI.	41.63	5.61	.....
VII.	41.50	5.33	.....

De ces nombres, résulte la formule :

$$C^{32}H^{50}NO^9HCl + AuCl^3$$

qui exige les nombres suivants :

C^{32}	384	41.25
H^{51}	51	5.48
N	14	1.50
O^9	144	15.48
Au	196	21.05
Cl^4	142	15.24
	931	100.00

On va voir que les nombres déterminés par nous s'accordent avec ceux trouvés par Merck, mais pas avec ceux déterminés par Weigelin, lequel a trouvé pour l'or, dans le chlorure double d'or et de vératrine, 23.17 et 23.08 pour 100, et a proposé la formule :

$$C^{52}H^{86}N^2O^{15}, 2HCl + 2AuCl^3$$

qui exigerait :

Carbone..............	37.69 pour 100.
Hydrogène	5.32 —

Voici les résultats analytiques de Merck :

	C.	H.	Au.
I.	41.31	5.97	.....
II.	41.05	5.91	.....
III.	.....	....	21.03
IV.	.....	....	20.87
V.	.....	....	20.87
VI.	.....	....	21.26

Si l'on compare ces nombres déterminés par Merck et ceux que nous avons déterminés

avec ceux que nous avons trouvés pour la base libre, on est conduit à la formule que nous avons acceptée $C^{32}H^{50}NO^9$.

Chlorure double de platine et de vératrine $(C^{32}H^{50}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$. — Quand on mélange une solution concentrée de chlorhydrate de vératrine avec du chlorure de platine, on obtient immédiatement un précipité jaune volumineux consistant en une combinaison double des deux corps. Cette combinaison se dissout dans beaucoup d'eau, surtout quand on chauffe; très-facilement soluble dans l'alcool, elle est insoluble dans l'éther. Nous avons essayé, mais jusqu'à présent sans succès, de la faire cristalliser. Nous avons observé qu'elle est très-peu stable : si, après l'avoir précipitée, on la rassemblait sur un filtre, et si, pour enlever l'excès de chlorure de platine, on la lavait à l'eau, non-seulement il ne s'en dissolvait pas une partie considérable, mais elle s'appauvrissait en platine, au fur et à mesure que l'on continuait le lavage. C'est ainsi que nous avons trouvé, selon la durée du lavage, une teneur en platine de 11.35 pour 100, de 10.66 pour 100, de 10.95 pour 100, de 9.61 pour 100, de 9.29 pour 100, tandis que la combinaison correspondant au sel d'or $(C^{32}H^{30}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$ exige 12.36 pour 100 de platine.

Nous avons obtenu au contraire, dans les diverses préparations, un produit de composition constante, lorsque nous nous bornions à précipiter la solution chlorhydrique de vératrine par un léger excès de chlorure de platine, à rassembler le précipité sur un filtre, sans le laver, à aspirer l'eau autant qu'il était possible, au moyen de la machine pneumatique, et enfin, à le comprimer entre des feuilles de papier buvard.

Il faut, au début, opérer la dessication de cette combinaison de platine, à aussi basse température que possible, sinon la combinaison se décompose, fond et prend un aspect résineux.

L'analyse de cette combinaison obtenue par trois préparations distinctes (desséchée à 100 degrés) a donné les nombres suivants :

I.	$0^{gr}.2707$	de substance	ont donné	$0^{gr}.4761$ de CO^2 et $0^{gr}.1663$ de H^2O.	
II.	$0^{gr}.595$	—	—	$0^{gr}.072$ de Pt.	
III.	$0^{gr}.443$	—	—	$0^{gr}.054$ —	
IV.	$0^{gr}.961$	—	—	$0^{gr}.119$ —	
V.	$0^{gr}.705$	—	—	$0^{gr}.087$ —	

Dans 100 parties :

	Calculé pour $C^{32}H^{30}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$.		Trouvé. I	II	III	IV	V
C^{64}	768	48.10	47.96	.....	.....	.....	.....
H^{102}	102	6.39	6.62	.....	.....	.....	.....
N^2	28	1.75	.....	.....	.....	.....	.....
O^{18}	288	18.04	.....	.....	.....	.....	.....
Pt	197.5	12.37	.....	12.10	12.19	12.38	12 34
Cl^5	213	13.35	.....	.....	.....	.....	.....
	1596.5	100.00					

La composition de la combinaison double de platine et de vératrine est donc analogue à celle des bases monoacides en général, et correspond aussi à celle du sel double d'or.

Chlorure double de mercure et de vératrine, $C^{32}H^{50}NO^9HCl + HgCl^2$. — Cette combinaison s'obtient facilement sous forme d'un précipité blanc, cristallin, quand on mélange une solution concentrée de chlorhydrate de vératrine avec du deutochlorure de mercure. Nous n'avons pas encore réussi à le faire cristalliser, car ce corps, comme la combinaison de platine, est très-sujet à se décomposer. Ici aussi, le lavage à l'eau produit une décomposition partielle. Aussi, dans les diverses préparations, nous n'avons pu obtenir un produit de composition constante qu'en employant le procédé décrit au sujet du sel double de platine, c'est-à-dire en précipitant la solution de vératrine avec un excès de bichlorure de mercure aussi faible que possible, en débarassant autant que possible le précipité de la liqueur-mère, par aspiration et compression, et en le desséchant à basse température. Cette combinaison se dissout

assez facilement dans l'eau, plus facilement encore dans l'alcool ; elle est, au contraire, insoluble dans l'éther.

Les analyses de la combinaison, desséchée avec précaution à 100 degrés, ont donné les résultats suivants :

I.	1gr.936 de substance	ont donné	0gr.511 de HgS	= 0gr.44052 de Hg.
	1gr.936	— —	0gr.919 de AgCl	= 0gr.22721 de Cl.
II.	1gr.2915	— —	0gr.341 de HgS	= 0gr.2939 de Hg.
	1gr.2915	— —	0gr.612 de AgCl	= 0gr.1513 de Cl.
III.	1gr.3915	— —	0gr.350 de HgS	= 0gr.3017 de Hg.
	1gr.3915	— —	0gr.650 de AgCl	= 0gr.1607 de Cl.
IV.	0gr.684	— —	0gr.168 de HgS	= 0gr.150 de Hg.
V.	0gr.468	— —	0gr.117 de HgS	= 0gr.10086 de Hg.

Dans 100 parties :

	Calculé pour $C^{32}H^{50}NO^{9}HCl + HgCl^{2}$.	Trouvé. I	II	III	IV	V
C^{32}	384	.....	.....	.....	.....	.....
H^{50}	50	.....	.....	.....	.....	.....
N	14	.....	.....	.....	.....	.....
O^{9}	144	.....	.....	.....	.....	.....
Hg	200	22.75	22.76	21.68	21.93	21.55
Cl^{2}	106.5	11.74	11.72	11.55	.....	.....
	898.5					

Les nombres précédents, qui proviennent de corps de trois préparations différentes, conduisent, on le voit, à la formule $C^{32}H^{50}NO^{9}HCl + HgCl^{2}$.

Nous avons abordé aussi l'étude de la combinaison de l'acide picrique avec la vératrine, laquelle se sépare sous forme d'un précipité jaune, volumineux, quand on réunit les solutions aqueuses, mais les produits de diverses préparations n'ont pas donné à l'analyse de résultats constants. La teneur en carbone oscillait entre 58.33 et 60.39 pour 100, la teneur en hydrogène entre 7.84 et 8.25 pour 100, la teneur en azote entre 6.61 et 6.81 pour 100.

II. — Modifications isomères de la vératrine

La vératrine en solution acide n'est précipitée que d'une manière incomplète par l'ammoniaque, à froid, et cette vératrine précipitée à froid, étant lavée longtemps avec de l'eau, se dissout complétement; enfin la vératrine, sous l'influence de la chaleur, se dépose de cette nouvelle solution : cette observation avait déjà conduit Weigelin à admettre deux modifications de cette base, l'une soluble dans l'eau et l'autre insoluble. Nous ne pouvons que confirmer ces indications, car nous sommes également parvenus, soit en lavant continuellement de la vératrine qui venait d'être précipitée, soit en préparant cette base à l'état cristallin, à obtenir une quantité considérable de cette modification soluble dans l'eau. Lorsque, en effet, les solutions alcooliques de la vératrine commerciale ou même de la base obtenue dans le laboratoire, solutions destinées à la préparation de la vératrine cristallisée, étendues d'eau, étaient chauffées longtemps à une douce chaleur jusqu'à ce que l'on n'observât plus d'odeur alcoolique et que le liquide, surmontant la vératrine séparée à l'état résineux pût être étendue d'eau sans se troubler, quelle que fut la quantité ajoutée, ce liquide ne contenait plus que de la vératrine soluble, et il en contenait une quantité assez abondante.

Quand on avait évaporé dans le vide cette solution aqueuse, la vératrine ainsi produite était une masse jaunâtre, transparente, amorphe, qui se redissolvait avec une grande facilité dans l'eau froide. L'analyse de cette modification a donné les nombres suivants :

I. 0gr.327 de substance ont donné 0gr.772 de CO^{2} et 0gr.268 de $H^{2}O$.

II. 0gr.679 — — 16cc.5 d'azote, la pression étant de 747mm.8 et la température de 13°.4. Ce volume correspond à 0gr.019149 d'azote.

Pour 100 parties :

	Le calcul, effectué d'après la formule $C^{32}H^{50}NO^{9}$ indique		On a trouvé I	II
C^{32}	384	64.86	64.39	....
H^{50}	50	8.61	9.11	....
N	14	2.36	.....	2.82
O^{9}	144	24.17	.....	....
	592	100.00		

Ces indications concordent avec les nombres que Weigelin a trouvés pour ce corps :

C	64.39 pour 100.
H	8.42 —
N	2.709 —

et avec ceux que nous avons déterminés pour la vératrine cristallisée. On pourrait donc attribuer aussi à ce corps la formule empirique $C^{32}H^{50}NO^{9}$.

Sous l'influence de la chaleur, cette base, on l'a déjà mentionné, repasse de l'état soluble à l'état insoluble. Les acides produisent-ils aussi cette modification? Nous l'admettions autrefois, mais on ne peut avec certitude décider de cette question, car des essais ultérieurs ont prouvé que, à un certain degré de concentration, une solution aqueuse de cette vératrine est précipitée par l'ammoniaqne, et par cela seul la vératrine soluble est transformée en vératrine insoluble.

Cependant, quand on effectue cette séparation par l'ammoniaque, on observe un fait particulier : si la concentration est suffisante, et notamment en présence d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque (un excès empêche complétement la précipitation), la vératrine se sépare sous forme de fines aiguilles qui, exposées au soleil, présentent une forte irisation; dans les conditions indiquées, la modification soluble se transforme donc en la modification cristallisée.

Il devient donc ainsi possible de transformer sans difficulté, les unes en les autres, les modifications isomères de la vératrine. La facilité avec laquelle elles se transforment peut expliquer aussi que les réactions de cette vératrine soluble concordent en général avec celles de la vératrine insoluble.

Un sel double, que nous avons préparé au moyen de la vératrine soluble, contient autant de platine que la combinaison obtenue au moyen de la vératrine cristallisée ou de la vératrine amorphe; i est donc identique peut-être avec l'une des deux :

$0^{gr}.342$ de la combinaison, desséchée à 100 degrés, ont donné $0^{gr}.041$ de Pt = 12.28 pour 100.

La formule $(C^{32}H^{50}NO^{9}HCl)^{2} + PtCl^{4}$ exige :

Platine............. 12.37 pour 100.

Weigelin annonce, dans ses communications sur les bases de la graine de cevadille, qu'il est parvenu, en traitant la vératrine commerciale par l'alcool étendu, à la décomposer complétement en une partie cristallisée et en une partie soluble dans l'eau; la masse brune qui se forme en grande quantité dans la préparation des cristaux de vératrine et que Merck a désignée comme étant un mélange de la base pure avec de la résine, ne serait que de la vératrine soluble. En préparant la vératrine cristallisée, nous avons aussi obtenu cette masse résineuse en quantité beaucoup plus considérable que celle de la vératrine employée; cependant, nous ne sommes jamais parvenus à éliminer cette masse par lavage à l'eau froide et à la caractériser comme étant de la vératrine soluble. Ajoutons que la vératrine soluble s'y dissout très-aisément.

Du reste, nous avons toujours obtenu une quantité assez importante de la modification de cette base, soluble dans l'eau ; cependant, comme Merck, nous n'avons pu enlever que par l'alcool étendu la principale portion de cette substance résinoïde.

L'évaporation de ces solutions alcooliques étendues, répétée à plusieurs reprises, n'a donné au commencement que de petites quantités de vératrine cristallisée, mais en dernier lieu ce

corps résinoïde est resté inaltéré, avec un peu de vératrine soluble extractible par l'eau. Mêmes résultats lorsque ce corps, dissous dans l'acide chlorhydrique, eût été encore une fois précipité par l'ammoniaque et évaporé en solution alcoolique étendue.

Il n'est donc pas douteux que cette vératrine amorphe résinoïde, par dissolutions répétées dans l'alcool étendu et par évaporation, ne donne toujours naissance à un peu de vératrine soluble; cependant, celle-ci ne doit être considérée que comme un produit ultérieur de transformation des deux éléments préexistant dans la vératrine commerciale, une base cristallisée et une base amorphe, en lesquelles la décompose le traitement par l'alcool étendu. Car, comme Weigelin l'indique lui-même (et d'après ce qui précède, nous ne pouvons que confirmer cette assertion), on parvient, par un lavage continu à l'eau, à entraîner en solution la vératrine récemment précipitée, à la transformer en la modification soluble dans l'eau. Partant, rien de surprenant si, lors même que l'on évapore lentement une solution étendue de vératrine commerciale et que l'on sépare ainsi peu à peu la base cristaline de la base amorphe y renfermées, une partie se transforme toujours en la modification soluble dans l'eau, qui reste alors simplement en solution dans le liquide aqueux, finalement exempt d'alcool ou qui, dans le cas de dessiccation complète, peut facilement être enlevé par l'eau.

La principale portion de la vératrine amorphe séparée dans cette opération n'est cependant pas la modification de cette base, soluble dans l'eau, et elle ne peut pas être transformée en cette dernière par un simple traitement à l'eau : sa nature résineuse s'y oppose. Un lavage à l'eau ne peut donc séparer la vératrine amorphe de la vératrine cristallisée obtenue en même temps, mais un lavage effectué avec un peu d'alcool étendu, liquide dans lequel la base amorphe est assez soluble, tandis que la base cristallisée s'y dissout difficilement, peut opérer cette séparation.

Les analyses de cette vératrine résinoïde, complétement amorphe, analyses faites avec un produit qui avait été débarrassé de la vératrine, par dissolutions répétées dans l'alcool étendu, suivies d'évaporation, et de la base soluble, par lavage à l'eau, ont fourni des nombres qui concordent bien avec ceux que l'on a trouvés pour le corps cristallisé, de sorte que cette modification amorphe, insoluble dans l'eau, a la même composition centésimale et, comme le montre l'analyse du sel double de platine qui en a été préparé, la même formule empirique.

Les analyses du corps desséché à 100 degrés ont donné les nombres suivants :

I. 0gr.396 de substance ont donné 0gr.936 de CO^2 et 0gr.312 de H^2O.

II. 0gr.676 — — 15cc.4 d'azote, sous une pression de 748mm.9 à une température de 12° centigrades, ce qui correspond à 0gr.0180123 d'azote.

	Calculé pour $C^{32}H^{50}NO^9$.	Trouvé. I	Trouvé. II
C^{32}	384	64.46	....
H^{50}	50	8.76	....
N	14	.....	2.66
O^9	144	.....	....
	592		

L'analyse de la combinaison double de platine, préparée de la manière qui a été décrite, a donné les nombres suivants :

0gr.642 de substance ont laissé 0gr.0785 de platine, correspondant à 12.23 pour 100 de Pt.

La formule $(C^{32}H^{50}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$ exigeait :

Platine.............. 12.37 pour 100.

Nous croyons donc devoir regarder cette vératrine amorphe, insoluble dans l'eau, comme une modification de cette base, qui se trouve à côté de la modification cristallisée dans la vératrine commerciale et qui constitue la plus grande partie de ce produit. La composition de la vératrine amorphe concorde avec celle de la base cristallisée et avec celle de la troisième modification issue des deux premières, je veux dire avec celle de la vératrine soluble dans

l'eau; cependant, l'absence de cristallisabilité et la difficile solubilité dans l'eau différencient nettement la vératrine amorphe des deux autres. La vératrine amorphe et la vératrine cristallisée se transforment en la vératrine soluble dans l'eau, quand, finement divisées (récemment précipitées), elles sont lavées assidûment à l'eau froide.

Après dessiccation, la vératrine amorphe, insoluble dans l'eau, séparée comme il a été dit, a formé une masse résinoïde blanc jaunâtre, facile à transformer en une poudre blanc jaunâtre, fortement sternutatoire. Très-peu soluble dans l'eau, la vératrine amorphe est fortement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

En présence des réactifs, la vératrine amorphe se comporte comme la vératrine cristallisée, à cela près qu'elle fournit un sel double d'or, amorphe. Ce sel a cependant la même composition que celui préparé avec la vératrine cristallisée.

Les deux modifications de la vératrine, la modification cristallisable et la modification amorphe, existent-elles dans les graines de cevadille elles-mêmes, ou bien la seconde est-elle issue de la première, celle-ci ayant perdu, par l'opération qui a servi à la séparer, etc., sa faculté de cristallisation et ne se trouvant ainsi qu'à l'état d'élément principal dans la préparation commerciale? C'est ce que nous n'avons pu décider provisoirement.

III. — Vératrine commerciale

Après avoir ainsi constaté que la vératrine cristallisée et la vératrine amorphe, c'est-à-dire les deux éléments du produit commercial, et la vératrine soluble dans l'eau, troisième modification issue des deux premières, ont la même composition centésimale, on était bien près de supposer que la base commerciale à l'état pur avait aussi la même composition, partant que les variations indiquées depuis longtemps n'ont rien de fondé :

	Couerbe.	Dumas.
C.............	70.6 pour 100.	66.75 pour 100.
H.............	7.65 —	8.54 —
N.............	5.32 —	5.04 —

Les essais que nous avons faits dans cette direction ont, en effet, confirmé cette supposition.

Nous avons analysé diverses variétés de vératrine provenant des fabriques les plus renommées, et, chez toutes, nous avons trouvé une concordance presque complète, tant dans la composition que dans les propriétés.

Même observation pour la base que nous avons préparée nous-mêmes à plusieurs reprises.

Les indications analytiques suivantes peuvent confirmer ce fait; la substance avait été desséchée à 100 degrés :

I.	0gr.251	de substance	ont donné	0gr.604	de CO^2	et 0gr.180	de H^2O.
II.	0gr.2315	—	—	0gr.792	—	0gr.234	—
III.	0gr.314	—	—	0gr.734	—	0gr.254	—
IV.	0gr.237	—	—	0gr.560	—	0gr.190	—
V.	0gr.229	—	—	0gr.545	—	0gr.174	—
VI.	0gr.213	—	—	0gr.502	—	0gr.170	—
VII.	0gr.3505	—	—	0gr.836	—	0gr.262	—
VIII.	0gr.285	—	—	0gr.668	—	0gr.212	—
IX.	0gr.499	—	—	1gr.190	—	0gr.397	—
X.	0gr.334	—	—	0gr.795	—	0gr.270	—

XI. 0gr.360 — — 8 centimètres cubes d'azote, sous une pression de 763mm.6 et à une température de 15°.6 centigrades, ce qui correspond à 0gr.0093896 d'azote.

XII. 0gr.449 de substance ont donné 10 centimètres cubes d'azote, sous une pression de 763mm.6 et à une température de 13°.2 centigrades, ce qui correspond à 0gr.011865 d'azote.

XIII. $0^{gr}.272$ de substance ont donné 7 centimètres cubes d'azote, sous une pression de $752^{mm}.9$ et à une température de 23° centigrades, ce qui correspond à $0^{gr}.007778$ d'azote.

XIV. $0^{gr}.285$ de substance, par combustion avec la chaux sodée et calcination du sel double de platine, ont donné $0^{gr}.055$ de platine, correspondant à $0^{gr}.0077825$ d'azote.

XV. $0^{gr}.540$ de substance ont donné également $0^{gr}.109$ de platine, correspondant à $0^{gr}.015423$ d'azote.

Dans 100 parties :

	C.	H.	N.
I.	65.63	7.97	....
II.	64.84	8.03	....
III.	63.75	8.99	....
IV.	64.45	8.90	....
V.	64.90	8.44	....
VI.	64.28	8.87	....
VII.	65.05	8.31	....
VIII.	63.94	8.27	....
IX.	65.04	8.84	....
X.	64.92	8.98	....
XI.	.....	....	2.61
XII.	.....	....	2.64
XIII.	.....	....	2.85
XIV.	.....	....	2.73
XV.	.....	....	2.86

La formule de la vératrine cristallisée $C^{32}H^{50}NO^{9}$ exige :

C^{32}	384	64.86
H^{50}	50	8.61
N	14	2.36
O^{9}	144	24.17
	592	100.00

La matière ayant servi à l'analyse I provenait de Lampe, Kaufmann et Comp., à Berlin; celle de l'analyse II, de la collection pharmaceutique de ce laboratoire; celle de l'analyse III, d'une pharmacie de Halle; celle des analyses IV, V et XIII, de Merck, à Darmstadt; celle des analyses VI, VII, XI, XII, de H. Tromsdorff, à Erfurt; celle des analyses VIII, IX, X, XIV, de trois préparations différentes faites par nous-mêmes.

La combinaison double d'or et de platine que nous avons préparée à l'aide de ces diverses vératrines, de la manière qui a été précédemment décrite, a présenté la même concordance dans les données analytiques.

I. $0^{gr}.357$ ont donné $0^{gr}.0745$ d'or = 20.87 pour 100.
II. $0^{gr}.233$ — $0^{gr}.0485$ d'or = 20.82 —

La formule $C^{32}H^{50}NO^{9}HCl + AuCl^{3}$ exige :

Au .... 21.05 pour 100.

Quant à la combinaison de platine :

$0^{gr}.513$ ont donné $0^{gr}.062$ de platine = 12.28 pour 100.

La formule $(C^{32}H^{50}NO^{9}HCl)^{2} + PtCl^{4}$ exige :

Platine.............. 12.37 pour 100.

Tous les échantillons analysés par nous étaient des masses d'un blanc éblouissant, d'apparence amorphe, dont les points de fusion étaient situés entre 150 et 155 degrés. Weigelin a trouvé le point de fusion de la vératrine à 150 degrés, Couerbe à 115 degrés, Pelletier et Caventou à 50 degrés.

La vératrine cristallisée fond, comme il a été dit précédemment, à 205 degrés seulement.

Ces échantillons étaient complétement solubles dans l'éther (absence de sabadilline), et, portés à l'ébullition avec l'eau, n'en abandonnèrent que des traces (absence de plus que des traces de sabadilline et de sabatrine).

Les nombres déterminées dans les analyses se rapprochent tellement de ceux que nous avons trouvés pour la vératrine cristallisée, amorphe et soluble, que les petites variations observées peuvent être attribuées aux petites impuretés provenant de la préparation industrielle de ce produit. Il nous est donc impossible, du moins en ce qui concerne le produit désigné dans le commerce sous le nom de *Veratrinum puriossimum*, d'accéder à l'opinion de Weigelin, selon lequel la vératrine officinale du commerce contient plus ou moins de sabadilline et de sabatrine mélangées, ainsi que d'autres substances étrangères.

Nous sommes cependant loin d'affirmer que de tels mélanges n'existent pas; nous nous bornons à constater qu'ils ne se trouvaient pas en quantités appréciables dans les préparations commerciales, provenant de six sources différentes.

A vrai dire, il ne faut pas négliger de se rendre compte de la manière dont ils peuvent y pénétrer, quand on prépare la vératrine par un procédé rationnel, en tenant compte de l'insolubilité de la sabadilline dans l'éther et de la relativement facile solubilité de la sabadilline et de la sabatrine dans l'eau.

ÉTUDES SUR L'ACIDE SALICYLIQUE ET LES SALICYLATES

Traitement du rhumatisme aigu et chronique, de la goutte et des diverses affections du système nerveux sensitif par les salicylates.

COMMUNICATION FAITE A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE, LES 26 JUIN ET 3 JUILLET 1877

Par M. le professeur GERMAIN SÉE

HISTOIRE DE L'ACIDE SALICYLIQUE

Dès l'année 1830, Leroux, pharmacien à Vitry-le-François, en cherchant un succédané du sulfate de quinine, découvrit dans l'écorce de saule une substance cristallisée à laquelle il donna le nom de *salicine*.

Douée d'une amertume semblable à celle de l'alcaloïde du quinquina, elle semblait appelée, comme la quinine, à jouer un rôle important dans le traitement des maladies fébriles; mais l'essai qu'on en fit dans divers services des hôpitaux de Paris ne réalisa point les espérances qu'on avait conçues. Les rares succès qu'on obtint par ce moyen inspirèrent des doutes sur son efficacité, et il ne tarda pas à tomber dans un oubli à peu près complet.

En 1831, Pagenstecher, pharmacien à Berne, trouva dans les fleurs de l'ulmaria ou reine des prés, de l'hydrure de salicyle, dont Dumas et Ettling démontrèrent l'identité avec l'huile essentielle des fleurs de cette plante.

Plus tard, Cahours, en examinant une essence connue sous le nom d'*essence de gaultheria procumbens* ou d'*essence de Wintergreen*, a reconnu son identité avec le salicylate de méthyle que l'on obtient en distillant un mélange de deux parties d'esprit de bois, deux parties d'acide salicylique et une partie d'acide sulfurique. Pour avoir l'acide salicylique, on fait bouillir l'essence de Wintergreen avec la potasse caustique, on précipite par l'acide chlorhydrique, on lave le précipité à l'eau froide, et on le fait cristalliser à nouveau dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

Aujourd'hui l'on se sert du procédé de Kolbe, qui repose sur la méthode synthétique; on reconstitue l'acide salicylique en partant de l'acide phénique. En dirigeant un courant d'acide carbonique dans l'acide phénique, en même temps qu'on y fait dissoudre du sodium, il y a combinaison immédiate, formation de salicylate de soude et dégagement d'hydrogène.

L'histoire physiologique de ce remède remonte à 1855. A cette époque, Bertagnini fit lui-

même des expériences remarquables par leur précision : « 2 à 3 grammes d'acide salicylique par jour, dit-il, ne produisent rien; mais si, pendant deux jours, on prend 6 à 7 grammes quotidiennement, on perçoit des tintements d'oreilles et un sentiment de stupeur. » Une heure après l'ingestion de l'acide, celui-ci apparaît dans les urines, et, de plus, on constate dans le liquide excrété un acide azoté, qu'il décrit sous le nom d'*acide salicylurique*.

Tout cela est parfaitement exact.

Toutefois cette substance était oubliée, lorsque, en 1874, Kolbe établit, par une série de Mémoires, l'analogie du dérivé avec l'acide phénique lui-même, et fit connaître ses propriétés antiseptiques (1).

Les médecins s'emparèrent dès-lors de ce moyen nouveau, et en firent l'application à toutes les maladies septiques, putrides, zymotiques ou dues à des ferments, à des parasites. — Les applications devinrent, pour ainsi dire, innombrables, et les journaux scientifiques d'Allemagne, d'Angleterre, d'Amérique et d'Italie ne tarirent pas d'éloges sur les vertus incomparables de cette panacée. On l'appliqua, en effet, aux septicémies, puis à toutes les fièvres spécifiques, éruptives, typhiques; puis aux fièvres symptomatiques des inflammations, et finalement au rhumatisme articulaire fébrile.

Au milieu de ces merveilles innombrables et des affirmations les plus hardies, j'entrepris, dès le mois de novembre 1876, de soumettre les faits à une critique sévère, et de faire passer toutes les assertions, toutes les statistiques, par le contrôle de l'expérimentation à la fois clinique et physiologique. Ces recherches me conduisirent à la négation de bien des opinions hasardées, mais aussi à des applications nouvelles; les effets de l'acide salicylique dans le rhumatisme aigu me frappèrent par leur simplicité et leur constance : de là, les essais que j'instituai dans le traitement du rhumatisme chronique, et surtout de la goutte sous toutes ses formes, soit douloureuses, soit lentes et chroniques. La suppression de la douleur dans ces diverses et graves maladies me suggéra ensuite l'idée de traiter par ce moyen un certain nombre d'affections douloureuses dépendant des maladies de la moelle ou des nerfs périphériques.

C'est le résultat de ces nombreuses recherches que je soumets à l'Académie, en indiquant tout d'abord les propriétés chimiques de l'acide, en étudiant les préparations pharmaceutiques, puis le groupe de ses dérivés, c'est-à-dire des salicylates qui lui sont supérieurs.

CHIMIE DE L'ACIDE SALICYLIQUE

Les recherches chimiques et pharmaceutiques que je vais exposer sur ce sujet m'ont été singulièrement facilitées par la collaboration d'un pharmacien distingué, M. Gallois, de mon préparateur de chimie, M. Gardy, et de mon interne en pharmacie, M. Valmont.

Pour préparer l'acide salicylique, on dissout l'acide phénique dans son équivalent de lessive de soude concentrée; on évapore, on chauffe le résidu jusqu'à ce que la masse soit devenue pulvérulente. On obtient ainsi du phénate de soude, qu'on chauffe à 100 degrés, qu'on traite par un courant d'acide carbonique sec; on élève ensuite graduellement la température jusqu'à ce que, sous l'influence du courant d'acide carbonique, l'acide phénique cesse de se produire.

Le salicylate de soude se trouve ainsi formé, sous l'aspect d'une liqueur brune, alcaline, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide salicylique, mis en liberté, est mélangé avec un peu d'acide phénique, et se prend en une masse cristalline qu'on purifie par des cristallisations successives.

Pour l'avoir plus pur, il y a les procédés de Kolbe, de Rautert, de Thresh, sur lesquels je ne puis insister.

Cristallisé dans une solution aqueuse, l'acide salicylique se présente sous la forme de longues aiguilles.

Soluble seulement dans 600 fois son poids d'eau, il se dissout dans 130 fois son poids d'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et la glycérine.

Le réactif de Millon colore la solution aqueuse en rouge; avec les sels ferriques, il prend

(1) Voir *Moniteur scientifique*, années 1874, 1875 et 1876.

une coloration violette, très-remarquable, qui est sensible même dans une solution au millionième. C'est là un moyen à peu près certain pour en déceler la présence dans les urines, où il passe en quelques minutes.

L'acide salicylique se combine facilement avec les bases, avec la soude, l'ammoniaque, et forme des sels très-solubles qui sont dépourvus de toute causticité; ces sels ont des compositions très-diverses que nous indiquerons.

DIVERSES PRÉPARATIONS SALICYLIQUES, DOSES ET MODE D'EMPLOI

Parmi les préparations salicyliques employées jusqu'à ce jour, il faut compter : 1° l'acide salicylique; 2° le salicylate de soude; 3° le salicylate de quinine; 4° le salicylate de lithine que j'ai fait composer pour l'employer dans le traitement de la goutte; 5° la salicine, anciennement usitée et recommandée à nouveau par des médecins anglais.

1° *Acide salicylique.* — C'est l'acide qui a été mis en usage dès le début; c'est à lui, du reste, que revient l'action principale des salicylates; mais l'acide, même pur, présente de graves inconvénients; son insolubilité presque complète dans l'eau, le peu de solubilité dans l'alcool dilué, l'impossibilité de le faire prendre avec la glycérine, tout cela constitue une série de difficultés pour l'administration de ce médicament; il fallut l'employer en poudre, et c'est ce que j'ai fait. Au début de mes recherches, je prescrivais chaque jour 5 à 6 grammes, divisés en dix ou douze parties, à prendre dans du pain azime ou dans des cachets, de deux en deux heures.

Mais la poudre développe une saveur âcre, irritante, et, si elle n'est pas bien enveloppée, elle peut produire, en adhérant à la muqueuse, des érosions au pharynx ou à l'œsophage; on a même signalé des petites hémorrhagies provenant de cet organe (Wolfberg), et plusieurs fois on a trouvé à l'autopsie des ulcérations stomacales. Il est vrai que, dans quelques-uns de ces cas, la dose était exagérée; ainsi, chez un tuberculeux cité par Goldstammer, la dose avait été de 12 grammes.

En limitant la dose à 5 ou 6 grammes fractionnés, et en enveloppant bien le médicament, je n'ai jamais observé le moindre accident. Buss a fait 30 autopsies; l'acide salicylique n'avait pas laissé de traces dans l'estomac. Il n'en est pas moins vrai que, à cause de ces dangers, l'acide doit désormais faire place aux salicylates.

On s'est efforcé d'augmenter la solubilité de l'acide à l'aide du borax, du citrate d'ammoniaque et du phosphate de soude; mais le moyen le plus simple, c'est de transformer l'acide en salicylate.

2° *Salicylate de soude.* — Ce sel est dépourvu de toute saveur caustique et présente une grande solubilité dans l'eau. Comme l'acide salicylique, selon toute apparence, est uni dans l'organisme à la soude qu'il rencontre dans le sang; le salicylate de soude doit être employé de préférence aux sels de potasse ou d'ammoniaque qu'on avait également cherché à utiliser.

Ce sel, contrairement à ce qu'on a imprimé récemment, n'est pas formé d'acide et de sel par parties égales, loin de là. L'analyse que j'ai fait pratiquer par mon interne en pharmacie, M. Valmont, m'a démontré que 10 grammes de ce sel renferment, en chiffres ronds, 8 grammes d'acide; il contient donc $^4/_5$ d'acide salicylique et $^1/_5$ de soude : c'est, en réalité, l'acide salicylique qu'on administre sous la forme soluble, et réduit d'un cinquième environ.

La dose doit varier selon qu'il s'agit d'une maladie fébrile, d'une affection apyrétique subaiguë ou d'une maladie chronique. Dans le premier cas, il est nécessaire, pour obtenir les effets thérapeutiques, de prescrire 9 à 10 grammes par jour; dans le deuxième cas, la dose peut ne pas dépasser 7 à 8 grammes au début, à moins de douleurs vives; dans ce cas, la dose doit être également de 10 grammes; si, enfin, il s'agit d'une maladie chronique, il est utile de ne pas débuter par des doses trop fortes, qui peuvent, à cause de leurs inconvénients, décourager le malade.

Deux précautions sont indispensables à observer : la dose étant fixée, il faut dissoudre le sel dans une grande quantité de liquide; aussi, je prescris 10 grammes de sel dans 100 gram-

mes d'eau, à prendre par cuillerées à bouche, dont chacune sera délayée dans un demi-verre d'eau. Une deuxième précaution non moins indispensable, c'est de répartir la dose d'une manière à peu près égale dans la journée; il importe surtout de ne jamais faire prendre de dose massive, comme le prescrivent certains médecins allemands, ce qui est le plus sûr moyen de provoquer des accidents toxiques. Une troisième précaution est à prendre en considération lorsqu'il s'agit de continuer longtemps le remède : c'est, autant que possible, de le faire prendre aux repas.

Enfin, s'il est mal toléré par l'estomac, je le fais délayer dans l'eau de Vichy ou dans l'eau commune additionnée d'eau-de-vie.

3° *Salicylate de lithine.* — Dans la goutte aiguë, et surtout dans les affections goutteuses chroniques, il m'a paru rationnel de combiner l'acide salicylique avec la lithine, qui a des avantages incontestables dans le traitement de cette maladie; le salicyate de lithine dont je me suis servi renferme 5 parties d'acide sur 6, de sorte qu'en prescrivant 6 grammes de sel, ou donne à la fois 5 grammes d'acide et 1 gramme de lithine; je n'ai pas encore pu m'assurer des avantages de ce sel sur le salicyate de soude.

4° *Salicylate de quinine.* — Ce sel, connu depuis deux ans, n'avait pas été expérimenté; celui que j'ai mis en usage renferme $^7/_{10}$ de quinine. Brown (1), qni l'a expérimenté comme un moyen antipyrétique, le considère comme supérieur au salicyate de soude. Nous en reparlerons à l'occasion des fièvres intermittentes.

5° *Salicine.* — Quant à la salicine prescrite par Maclagan à la dose de 1 à 2 grammes toutes les deux heures, elle n'agit pas, à beaucoup près, aussi favorablement que les salicylates, mais elle présente quelques avantages, d'après M. Gubler, à cause de ses propriétés toniques.

ACTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE SUR LES FERMENTS ET LES FERMENTATIONS

Comme l'acide salicylique dérive de l'acide phénique, on a été porté à rechercher s'il partageait avec lui les propriétés désinfectantes et antiputrides; les résultats ne se sont pas fait attendre et ont confirmé les prévisions théoriques.

Ainsi, on a appris qu'une petite quantité d'acide salicylique, ajoutée à un mélange d'amygdaline et d'émulsion d'amandes douces, s'oppose au développement de l'odeur d'essence d'amandes amères.

On sait aussi que la glycose, additionnée d'une trace d'acide salicylique, ne fermente plus au contact de la levûre, et qu'une fermentation commencée s'arrête rapidement en présence d'une minime quantité de cette substance. L'acide salicylique s'oppose également au développement des champignons à la surface de la bière; il vient d'être employé par certains industriels pour empêcher le vin de *tourner*. Nous avons maintenant du vin salicylé : qu'on s'en défie.

De la viande fraîche imprégnée d'acide salicylique peut rester exposée à l'air pendant plusieurs semaines sans se putréfier.

On peut conserver le pain pendant l'été en introduisant une petite quantité de cet acide dans le levain, et en humectant le pain, à la sortie dn four, avec une solution étendue de ce corps. 1 gramme d'acide salicylique suffirait, selon Kolbe, pour assurer la conservalion de 20 litres d'eau, à bord des navires. Réduit en vapeurs sur une plaque chauffée, il purifie l'air et désinfecte les murs de la chambre dans laquelle il a été volatisé. Il a, dans ce cas, sur l'acide phénique, l'avantage d'être inodore.

Si l'acide salicylique jouit de la propriété de neutraliser les ferments et de retarder l'apparition des champignons microscopiques, on pouvait espérer qu'il serait tout-puissant contre les intoxications attribuées au développement d'organismes inférieurs, et qu'en annihilant

(1) *Edimburgh medical Journal*, novembre 1876.

ces substances toxiques encore peu connues, qu'on a désignées sous les noms de *sepsine* et de *zymase*, il deviendrait l'antiseptique par excellence.

C'est sous l'empire de ces idées que le professeur Thiersch a préconisé, pour le pansement des plaies, un mélange d'amidon et d'acide salicylique, ou encore du coton imprégné d'une solution au $^1/_{300}$ de cet acide ; mais tout en se félicitant des résultats obtenus, il a été forcé de reconnaître que le micrococcus se développait *parfois* à la surface des plaies.

J. Müller, Bucholtz, Lajoux ont été témoins de faits analogues en étudiant le développement des bactéries et des moisissures.

Toutefois, d'après les expériences de Zurz, l'action de l'acide salicylique sur le développement du micrococcus, des bactéries, des infusoires, est inférieure à celle de l'acide phénique employé à l'état de solution à 1 ou 2 millièmes.

D'une autre part, Salkowski, comparant les propriétés antiputrides de l'acide salicylique avec celles de l'acide benzoïque, conclut à la supériorité de cette dernière substance.

EFFETS PHYSIOLOGIQUES SUR LES ANIMAUX

Quand on administre pendant un temps prolongé de faibles doses, 1 à 2 grammes, d'acide salicylique aux animaux, il n'en résulte aucun effet fâcheux pour leur digestion, ni pour la nutrition, ni pour l'état général (Fœser et Friedberger); l'action de la salive et du suc gastrique sur les aliments n'est nullement entravée.

Les herbivores supportent sans inconvénient des doses plus considérables d'acide salicylique que les carnivores du même poids, résultat qui semble devoir être attribué à une plus rapide élimination de cette substance par les reins chez les herbivores que chez les carnivores. En effet, chez les premiers, les aliments introduisent dans le sang des quantités considérables de sels alcalins, et, en particulier, des carbonates qui favorisent l'élimination de l'acide salicylique. Du reste, on observe un phénomène analogue chez les carnivores qu'on soumet à un régime végétal exclusif.

Des doses élevées et assez longtemps continuées deviennent toxiques pour les herbivores, quand on diminue la ration de fourrage, parce que la proportion des sels alcalins étant moindre dans leurs urines, l'élimination de l'acide salicylique se trouve entravée ou ralentie.

Voici maintenant les phénomènes que l'on observe à la suite de doses toxiques :

Troubles respiratoires. — Chez le lapin, Buss a constaté de la dyspnée, du ralentissement des mouvements respiratoires, puis des secousses convulsives, au milieu desquelles les animaux succombent.

Nos expériences sur les lapins et les chiens ont démontré l'exactitude de ces mêmes phénomènes : les animaux meurent presque subitement après deux ou trois injections de 1 à 2 grammes de salicylate de soude dilué dans 10 à 15 parties d'eau ; la mort est précédée de dyspnée et de convulsions générales.

Köhler attribue la mort à l'asphyxie. « A l'autopsie, on trouve, dit-il, des ecchymoses dans le tissu sous-pleural, un œdème passif des poumons et de la sérosité dans le péricarde. Pendant la vie, si l'on vient à sectionner les nerfs vagues, le ralentissement de la respiration se prononce encore davantage. » Donc l'acide salicylique diminue l'excitabilité des nerfs vagues du poumon, d'où une oxygénation insuffisante et un excès d'acide carbonique dans le sang.

Troubles de la circulation. Modifications de la température. — Köhler affirme avoir constaté chez le chien un abaissement rapide de la tension vasculaire, et il attribue cet effet à l'action de l'acide salicylique sur les ganglions intracardiaques, ou sur le muscle cardiaque lui-même, qui seraient atteints dans leur force nervo-motrice. — Même résultat après l'injection d'une solution de salicylate de soude dans la veine jugulaire d'un lapin.

Dans nos expériences de laboratoire, nous n'avons pas constaté la moindre modification dans la tension artérielle, ni dans le nombre des pulsations du cœur. Ce dernier fait est conforme à l'observation de Reiss.

La température, chez les animaux sans fièvre, ne subit que des modifications insignifiantes; Reiss fit prendre à un chien 5 grammes d'acide salicylique dissous dans du carbonate ou du phosphate de soude, et n'obtint, dans l'espace de quatre à six heures, qu'une réduction moyenne de température de $^9/_{10}$ de degré.

Sur les animaux auxquels Führbringer avait injecté du pus pour provoquer une septicémie fébrile, l'acide salicylique, ingéré à dose de 2 grammes, ne produisit aucune réfrigération dans neuf cas sur seize.

Köhler, en injectant du salicylate de soude dans le sang à un chien, constata d'abord un abaissement de la température et du pouls; mais en introduisant cette substance dans l'estomac de l'animal, même à dose 10 fois plus forte, il n'observa plus aucun effet.

Mes expériences n'ont jamais amené aucun résultat appréciable relatif à la température, pas plus que de trouble dans la circulation.

Phénomènes nerveux. — Le système nerveux ne se modifie pas par des doses toxiques; on voit alors se manifester des convulsions générales et tétaniformes qui précèdent la mort, et qui sont moins le résultat de l'asphyxie que de l'action du poison sur le système nerveux.

Mais la sensibilité cutanée et générale n'est pas modifiée; d'une autre part, le pouvoir conducteur des nerfs n'est pas amoindri; enfin, le pouvoir réflexe de la moelle épinière ne subit aucun changement apparent.

Ces faits négatifs sont d'autant plus importants que, chez l'homme, un des effets les plus frappants de ce médicament, c'est son pouvoir de diminuer les douleurs.

Au résumé, toutes ces expériences sur les animaux sont à la fois difficiles et de peu de valeur : difficiles, en ce sens qu'on ne peut injecter dans le tissu cellulaire assez d'acide salicylique ou de salicylate de soude, sans provoquer des actions locales; injectées dans les veines, ces substances produisent des effets mécaniques dont il faut tenir compte, car, pour injecter quelques grammes de salicylate, une grande quantité d'eau est nécessaire; l'ingestion dans l'estomac, chez le lapin et chez le chien, est souvent suivie de dégoût, de vomissements, et l'on ne peut plus compter sur les effets physiologiques.

Donc, dans cette occurrence, on ne peut pas inférer des expériences sur les animaux aux effets qu'on observe chez l'homme.

EFFETS PHYSIOLOGIQUES DE L'ACIDE SALICYLIQUE ET DE SES DÉRIVÉS SUR L'HOMME DANS L'ÉTAT DE SANTÉ OU DE MALADIE

Pour que le médicament puisse produire des effets physiologiques ou curatifs, il est nécessaire de dépasser 2 à 3 grammes d'acide salicylique par jour; la dose thérapeutique est de 5 à 6 grammes, ou de 7 à 10 de salicylate de soude, qui lui est préférable à tous égards.

Voici les phénomènes qu'on observe : 1° sur les organes digestifs; 2° sur le système nerveux sensoriel; 3° sur le système nerveux central; 4° sur le cœur, le pouls, la respiration, la température; 5° sur les organes et les liquides d'élimination, particulièrement sur les reins et les urines; 6° sur le sang.

1° *Organes digestifs.* — Si on prend 2 à 3 grammes d'acide à] la fois, et qu'on répète cette dose dans la même journée, il se produit fréquemment des nausées et des vomissements, parfois avec sensation de brûlure au gosier et à l'estomac. Il suffit de fractionner la dose de 5 à 6 grammes en 10 à 12 parties et de l'administrer dans du sirop alcoolisé ou dans du pain azyme, pour éviter ces inconvénients. A plus forte raison peut-on prévenir ces effets, à l'aide d'une solution de 8 grammes de salicylate de soude dissous dans une grande quantité de liquide, et fractionnée en 4 ou 5 parties.

De cette façon, l'action directe du médicament sur la muqueuse digestive est généralement nulle; plusieurs de mes élèves, en prenant le salicylate avec les précautions indiquées, ont pu continuer leur travail, sans éprouver le moindre trouble ni de l'appétit, ni de la digestion, ni des évacuations.

Chez les fiévreux, je n'ai vu que rarement se produire des nausées ou des vomissements, et jamais ces accidents n'ont persisté, même quand on continuait la même dose pendant un

certain nombre de jours. Mais lorsque, dans les maladies chroniques, j'ai prescrit le médicament pendant quelques semaines, j'ai vu se produire, parfois tout à coup, une intolérance passagère du médicament et surtout un certain dégoût, qui obligeaient à cesser pendant deux ou trois jours. En pareil cas, il suffit souvent de faire prendre la solution dans l'eau de Vichy, ou bien avec addition de liqueur alcoolique, pour faire cesser ce trouble dans les fonctions digestives.

2° *Trouble de l'ouïe; bourdonnements, surdité; troubles de la circulation faciale et intra-crânienne.* — L'effet le plus constant des préparations salicyliques, c'est le développement, souvent très-prompt, de bourdonnements d'oreilles; les individus sains, comme les malades apyrétiques, de même que les fiévreux, accusent ce phénomène d'une manière presque invariable, dès qu'ils sont arrivés à la dose de 5 à 6 grammes d'acide salicylique ou de 10 grammes de salicylate de soude. Ils se plaignent presque tous non-seulement de ces bruits étranges dans l'organe de l'ouïe et dans toute la tête, mais il les comparent à des roulements lointains, des sensations de flot; ils disent sentir de l'eau ou du sang circuler dans le crâne; mais il est remarquable que ces sensations ne s'accompagnent pas du moindre trouble intellectuel, ni d'hallucinations, ni d'illusions de la vue, analogues à celles du vertige, comme cela a lieu sous l'influence du sulfate de quinine ou par l'effet du mal de mer. Il est très-rare que les malades voient ou croient voir les objets en rotation ou éprouvent eux-mêmes la sensation gyratoire; c'est tout au plus s'il y a parfois une sorte de titubation ou plutôt d'incertitude dans la marche; celle-ci ne tarde pas à s'affermir.

Après les bourdonnements d'oreilles et les bruissements dans la tête, le phénomène le plus commun, c'est la diminution dans la sensibilité de l'ouïe, puis une surdité qui cependant est rarement complète, et qui ne se manifeste qu'au bout de deux à trois jours de l'usage de 6 grammes d'acide salicylique ou de 10 à 12 grammes de salicylate de soude. Lorsqu'on continue ainsi, la surdité et les bourdonnements n'augmentent pas; ils restent stationnaires, souvent même ils rétrogradent sans qu'on diminue notablement la dose.

En tous les cas, dès qu'on cesse l'emploi du remède, les bourdonnements d'oreilles et les bruissements de la tête disparaissent pour ainsi dire immédiatement, et la surdité ne laisse jamais de traces; jamais elle ne persiste comme après l'usage prolongé ou après des doses élevées de préparations quiniques.

3° *Système nerveux central.* — Par les doses thérapeutiques, on n'observe chez l'homme sain aucun trouble dans le système encéphalique ou médullaire. Les sens eux-mêmes, à l'exception de l'ouïe, ne sont pas troublés; si, dans quelques cas, on a cru remarquer une diminution de l'acuité visuelle, c'est à la suite de doses massives ou trop rapprochées.

C'est dans ces cas aussi qu'on a noté l'apparition d'un délire calme, sans hallucination, sans excitation, et bien plus rarement un délire violent analogue au dilirium trémens, rarement encore des convulsions tétaniformes; on peut dire qu'à l'état sain les doses de 10 à 12 grammes n'ont jamais produit de troubles cérébrospinaux. S'agit-il de fébricitants, le délire se produit plus facilement; sur deux malades atteints de fièvre typhoïde, chez lesquels le thermomètre marquait 40 degrés, le salicylate de soude à 10 grammes par jour produisit, au bout de sept à huit jours, un délire calme qui s'accompagna d'un abaissement considérable de la température (2 à 3 degrés); on cessa l'emploi du médicament; tout aussitot le délire disparut, mais la chaleur remonta à 40 degrés, et la maladie suivit ensuite son cours régulier jusqu'à la guérison.

Du reste, en aucun cas, je n'ai pu constater de trouble de la sensibilité ni du mouvement; les contractions tétaniformes, dont Léonard-Astler a cité un exemple, n'ont jamais été indiquées dans mes observations; le collapsus qui suit l'administration des doses élevées ne s'est pas produit davantage chez mes malades; mais il suffit qu'il puisse se manifester un seul phénomène toxique comme le délire, pour qu'on doive surveiller rigoureusement l'effet de la médication, qu'on ne dépasse jamais les doses indiquées, qu'on les espace d'une manière suffisante, et que, enfin, on supprime la prescription dès le moindre signe d'intoxication.

4° *Effets de l'acide salicylique sur le cœur, le pouls, la respiration et la température.* — Chez

l'homme sain, on observe parfois des troubles vasculaires partiels qui portent particulièrement sur la circulation intracrânienne ou faciale. Mais le cœur continue à battre d'une manière régulière; le rhythme et le nombre des pulsations cardiaques restent à l'état normal; il en est de même du pouls, qui ne subit pas la moindre modification.

La respiration, qui est si gravement compromise par les doses toxiques, ne change point par l'usage de 8 à 12 grammes de salicylate alcalin. La température elle-même ne subit pas le moindre abaissement.

Deux de mes élèves se sont soumis à l'usage journalier de 5 à 6 grammes d'acide salicylique, puis de 10 grammes de salicylate de soude; ils n'ont jamais pu constater la moindre modification ni de la température ni du pouls.

Gedl (de Cracovie), administrant 3 à 5 grammes d'acide salicylique à 8 sujets non fébricitants, n'a rien vu d'appréciable dans 4 cas; 4 fois il y eut des abaissements de température qui n'ont jamais dépassé 0°.8, et 3 fois les oscillations quotidiennes de la température furent simplement moins prononcées.

Riegel (de Cologne), en expérimentant sur des individus sains, avec des doses de 4 à 5 grammes d'acide salicylique pur, n'a pas constaté d'abaissement notable de la chaleur. Il y a plus; Lürmann, après avoir prescrit de l'acide salicylique à un malade atteint de rhumatisme noueux, a vu survenir un violent accès de fièvre; le pouls s'est élevé à 160, et la température à 41 degrés. Trois fois il recommença l'expérience, et trois fois les mêmes résultats se reproduisirent. J'ai constaté le même fait chez une jeune choréique à laquelle j'avais prescrit le salicylate de soude; elle fut prise d'un accès de fièvre dont nous n'avons pu rapporter la cause qu'à l'ingestion du médicament prescrit.

Ainsi, dans l'état sain ou apyrétique, la température reste normale; jamais elle ne s'abaisse d'une manière durable et marquée; dans quelques cas exceptionnels, elle a même pu s'élever jusqu'au point de constituer un véritable accès de fièvre.

En est-il de même chez les fébricitants? C'est une question à discuter à l'occasion des propriétés antipyrétiques, qu'on a attribuées à l'acide salicylique dans le traitement des fièvres typhiques et rhumatismales.

Interprétation des troubles sensoriels et cérébraux. — Si l'on admet l'intégrité complète des fonctions du cœur, la régularité du pouls et le maintien intégral de la pression vasculaire, s'ensuit-il qu'il ne puisse se manifester des troubles dans les circulations locales. Claude Bernard a insisté dans maintes circonstances sur l'indépendance de la circulation dans certains organes; il est des médicaments qui agissent sur les nerfs vaso-moteurs ou sur les vaisseaux d'un département circonscrit d'une région déterminée; les artérioles de la face et de l'encéphale, par leur texture éminemment contractile, se prêtent merveilleusement à une activité plus marquée que partout ailleurs. S'il en est ainsi, on est en droit de se demander s'il ne peut pas se produire des congestions ou, au contraire, des anémies céphaliques?

Dans le cas présent, les bruissements intracrâniens perçus par le malade, les bourdonnements d'oreilles, la diminution de la faculté auditive, ne sont-ils pas dus à une perturbation de la circulation? Lorsqu'on prend à la fois, ou à doses très-rapprochées, 8 à 10 grammes de salicylate, il se produit une animation de la face, parfois des douleurs et des bouffées de chaleur à la tête, avec une sorte d'ébriété; mais cela n'a lieu que passagèrement, et par des doses successives.

Au contraire, les doses graduelles ne déterminent pas la moindre coloration ni décoloration du visage, pas de vertige, en un mot aucun trouble dans la circulation. Donc il n'est pas prouvé que les perturbations de l'ouïe se rattachent ni à une anémie ni à une hypérémie cérébrales.

Il faudrait donc admettre un simple trouble dans le fonctionnement des nerfs auditifs, c'est-à-dire une hyperesthésie d'abord, puis une diminution de l'impression auditive.

5° *Élimination de l'acide salicylique et des salicylates par les urines.* — L'élimination des salicylates et de l'acide salicylique se fait très-rapidement chez l'homme sain comme dans l'état pathologique; il ne s'écoule pas dix minutes après l'ingestion de ces substances sans qu'on les retrouve dans les urines.

On constate facilement l'acide salicylique par une solution de perchlorure de fer; l'urine prend une coloration violette caractéristique.

L'acide s'y trouve en grande partie à l'état libre. Pour le démontrer, Fleischer a distillé l'urine en présence d'un acide; il en a retiré aussi par agitation avec l'éther, mais cette expérience n'est pas concluante, car un excès de phosphate dans l'urine essayée suffit pour permettre de recueillir l'acide salicylique à l'état de liberté.

Une autre partie de l'acide est combinée avec la potasse; or, l'acide salicylique et le salicylate de potasse sont tous deux solubles par l'éther.

Une troisième partie, enfin, est à l'état de combinaison insoluble dans l'éther.

J'ajoute, et c'est là le point important, qu'il y a une transformation partielle de l'acide salicylique en acide salicylurique.

De même que l'acide benzoïque se transforme dans l'économie en acide hippurique, de même l'acide salicylique ingéré fixe quelque part dans l'organisme les éléments du glycocolle, et se convertit en un acide copulé, analogue à l'acide hippurique que Bertagnini a nommé *acide salicylurique.*

Pour le préparer, on recueille l'urine, on la concentre par évaporation, on sépare l'eau mère des sels, on acidule par l'acide chlorhydrique et on agite avec l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation une liqueur aqueuse fortement acide et cristallisable, qu'on chauffe à 140 degrés dans un courant d'air; il se volatilise de l'acide salicylique, et le résidu est constitué par l'acide salicylurique.

Picard s'est servi récemment du benzol et de l'éther pour séparer les deux produits, l'acide salicylique étant beaucoup plus soluble dans l'éther que dans l'acide salicylurique.

Ce dernier acide, dont la formule est $C^{18}H^{9}AzO^{8}$, est très-soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'éther; la solution aqueuse colore les sels ferriques en violet, comme l'acide salicylique.

L'élimination totale de l'acide salicylique est terminée souvent au bout de vingt-quatre heures, plus souvent après quarante-huit heures; toutefois, chez un typhique qui avait cessé d'en prendre depuis six jours, j'en ai retrouvé des traces.

Si j'insiste sur cette rapidité de l'élimination, c'est pour qu'on ne prescrive pas le médicament à doses successives, en une ou deux fois, comme le recommandent quelques médecins étrangers; il faut le prescrire, et c'est aussi là le moyen le plus sûr d'éviter l'action toxique, à doses fractionnées, afin de maintenir constamment le malade sous l'influence de l'action médicatrice; le mieux est de répartir la dose de 8 à 10 grammes, d'une manière à peu près égale entre les vingt-quatre heures; ainsi, 2 grammes toutes les cinq ou six heures.

L'acide salicylique, en s'éliminant et en subissant lui-même de nombreuses modifications, agit également sur les reins, sur la sécrétion urinaire et sur la constitution même des urines.

Dans un certain nombre de cas, il augmente la quantité des urines et paraît agir comme diurétique; mais cette action est loin d'être constante et ne saurait être prise en considération, ni pour expliquer l'action antipyrétique, d'ailleurs très-douteuse, ni pour faire comprendre des troubles du cœur, qui ont été indiqués par quelques observateurs.

J'ai noté un certain nombre de fois une fausse diurèse; ce sont des envies fréquentes d'uriner, c'est du ténesme, mais sans augmentation réelle de la quantité des urines.

La composition des urines est, au contraire, presque constamment modifiée; il y a une augmentation de la proportion d'indican; parfois, aussi, mon chef des travaux chimiques a constaté la présence d'une substance brune, foncée, tannique, qui a été décrite récemment sous le nom de *pyrocatéchine,* qu'on trouve à l'état normal dans certains végétaux.

L'acide urique éliminé est augmenté chez les individus atteints de gravelle, ou plutôt la gravelle s'élimine alors avec plus de facilité.

Chez les goutteux, l'élimination de l'acide urique est augmentée aussi parfois d'une manière assez notable; c'est principalement dans les accès aigus qui viennent se greffer sur la goutte chronique; j'ai vu chez un malade la quantité d'acide urique éliminé, qui, à l'état normal, est de 0gr,80 par litre, s'élever jusqu'à 3 grammes pendant trois jours de suite, sans qu'il y ait eu de changement dans le régime.

L'urée ne subit pas de modification appréciable, ni dans l'état normal, ni dans les conditions pathologiques.

Lorsque les reins sont lésés, il y a un véritable danger d'administrer ce médicament; il importe même de s'assurer au préalable de l'intégrité de ces organes; j'ai vu, en effet, chez un rhumatisant atteint de néphrite interstitielle, se manifester une hématurie très-marquée; le même fait a été constaté dans un cas de néphrite parenchymateuse. Léonard-Astler l'a même noté dans l'état physiologique, à la suite de l'ingestion d'une dose considérable d'acide salicylique.

Balz a parlé aussi d'albuminurie et de néphrite; mais il ajoute que cette irritation ne s'est plus montrée depuis qu'il a substitué le salicylate à l'acide salicylique.

Élimination de l'acide salicylique par les autres organes et liquides de sécrétion. — On retrouve, d'après Buss, l'acide salicylique dans les sueurs; ce fait n'a pas été vérifié.

Ce qui est certain, c'est que l'acide salicylique détermine fréquemment des sueurs; on peut observer cette diaphorèse dans l'état apyrétique aussi bien que dans la fièvre; chez les rhumatisants, la tendance naturelle à la sueur ne m'a pas paru augmentée.

La principale voie d'élimination de l'acide salicylique reste toujours l'appareil urinaire; cependant, dans les autres liquides d'excrétion ou de sécrétion, on l'a également constatée; ainsi, Buss l'a retrouvée dans la salive et les crachats; Oulmont dans la sérosité d'un vésicatoire.

6° *État de l'acide salicylique dans le sang.* — D'après Feser et Friedberger, l'acide salicylique serait combiné dans le sang avec les matières albumineuses; en effet, en ajoutant de l'acide salicylique à l'albumine de l'œuf ou de sérum, ou au sang lui-même, ils ont constaté qu'en agitant ces divers liquides avec de l'éther, il est impossible d'en extraire l'acide salicylique; d'où ils concluent que l'obstacle à cette extraction doit résider dans la combinaison qui s'est formée entre l'acide et les matières albumineuses.

Une opinion, qui me semble plus rationnelle, est celle qui a été émise par Binz. Selon lui, l'acide salicylique existe dans le sang et non à l'état de salicylate de soude; celui-ci, en effet, est sans cesse soumis à l'action de l'acide carbonique qui dégage l'acide salicylique.

Fleischer a vérifié l'exactitude de cette expérience; pour que l'acide salicylique pût être extrait du sang par l'agitation simple avec l'éther, il faudrait que le salicylate de soude fût soluble dans l'éther; or, il n'en est rien; l'acide salicylique n'est entraîné que si le salicylate alcalin est préalablement décomposé par un courant d'acide carbonique, ou par l'addition d'un autre acide.

Friedberger et Zimmerman pensent que la combinaison de l'acide avec les sels de soude du sang animal ont pour effet d'affaiblir l'action de l'acide. Mais Kœhler observe les mêmes effets par l'acide ou par le sel injecté dans les veines d'un lapin; si l'on introduit dans l'estomac le salicylate, il est bien moins énergique que l'acide pur. Le sel serait *surtout* un antipyrétique; l'acide un antiseptique; en réalité, les deux substances ne diffèrent qu'à ce dernier point de vue, l'acide seul est doué de propriétés antifermentatives *externes*.

Voilà, en résumé, les actions physiologiques des préparations salicyliques.

CLINIQUE

I. — Application au traitement des maladies septiques

Les recherches de Kolbe et de Thiersh ont prouvé que l'acide salicylique appliqué extérieurement pouvait être considéré comme un antiseptique, bien que, sous ce rapport, il ne présente pas d'avantage sur l'acide phénique, sauf l'absence d'odeur, ni sur l'acide thymnique, ni même sur l'acide benzoïque (Salkowski). En est-il de même s'il s'agit de traiter les maladies septiques, infectieuses, miasmatiques, virulentes, ou celles qui sont dues à des ferments, à des bactéries, etc.? De nombreuses tentatives ont été faites à cet égard.

Septicémie. — Furbringer a fait de la septicémie artificielle, en injectant sous la peau des chiens et des lapins du pus sain ou dilué dans une solution de chlorure de sodium; la fièvre

septique étant développée, il fit prendre aux animaux l'acide salicylique et n'obtint aucun effet; il est vrai que les doses d'acide étaient beaucoup trop faibles.

L'infection purulente produite artificiellement par Feser et Friedberger, et traitée par des doses plus élevées d'acide salicylique, ne subit aucune modification.

Dans ces graves maladies, qui se développent si fréquemment à la suite du traumatisme ou des opérations chirurgicales, ou de l'état puerpéral, les préparations salicyliques n'ont aucune espèce d'effet en tant que moyen interne, mais ont-elles quelque avantage sur l'acide phénique dans le pansement de Lister ou dans le traitement des plaies en général, ou des affections puerpérales? C'est une question que je ne puis juger. Je reviens aux maladies zymotiques.

Diphthérie. — La diphthérie est une maladie éminemment contagieuse dont le poison est encore inconnu, mais dans laquelle on a fait jouer un rôle considérable à l'action de certains parasites qu'on a constatés sur les muqueuses pharyngolaryngées; à ce titre, elle devait tenter les partisans de l'acide salicylique, et c'est, en effet, dans cette funeste maladie que les expériences ont été faites avec le plus de confiance.

Wagner dit avoir traité 15 cas de diphthérie avec succès par l'acide salicylique à $0^{gr}.10$ toutes les deux heures à l'intérieur et en gargarismes. Il est bien certain qu'il y a là une série d'erreurs de diagnostic; les angines pultacées simples figurent là sous la dénomination d'angines diphthéritiques. En effet, dès que la respiration devient croupale, dès que la lésion envahit le larynx, il n'y a plus rien à espérer; donc ce n'est pas un moyen d'action sur la diphthérie.

Steinitz a administré l'acide salicylique à 34 enfants atteints de scarlatine avec angine diphthéroïde; il n'y a rien là d'étonnant, les angines scarlatineuses du début guérissant presque toujours spontanément.

Le même auteur affirme avoir guéri 9 cas de diphthérie vraie sur 11 cas de ce genre.

Schultze n'a eu à déplorer que 2 morts sur 10 cas de diphthérie, traitée par l'application locale de l'acide salicylique en poudre. Ruch, Weber, Tenholt et Stuart, ont également enregistré des succès obtenus à l'aide de ce remède.

Mais la plupart de ces faits me semblent ne devoir être admis que sous bénéfice d'inventaire; les observations sont incomplètes et ne sauraient être contrôlées au point de vue du diagnostic.

Dans un cas de diphthérie vraie que j'ai eu à traiter à l'hôpital chez une jeune femme, les fausses membranes ont rapidement disparu et ne se sont pas reproduites; j'avais prescrit l'acide salicylique en gargarisme, en injections dans la gorge, le salicylate à prendre à l'intérieur; dans ce cas, l'action *locale* antiseptique du médicament m'a paru jouer un certain rôle dans la guérison; mais je suis loin d'être convaincu de l'utilité du salicylate comme moyen interne de traitement dans la diphthérie.

C'est là aussi l'opinion exprimée par M. Moizard dans sa thèse, au nom de mon ami et collègue M. Bergeron, qui, dans ses observations à l'hôpital Sainte-Eugénie, a constaté formellement l'utilité des applications locales, mais doute encore de l'effet de l'acide salicylique pris à l'intérieur dans le traitement de cette grave infection.

Si cette médication employée comme moyen topique a le pouvoir d'arrêter le développement local de ces parasites qui constituent la lésion diphthéritique, ce sera déjà un service réel rendu à la médecine; mais les expériences sur ce point sont encore à vérifier.

Muguet. — Je fais les mêmes réserves relativement au muguet, malgré les assertions de Bertold qui affirme avoir guéri rapidement 8 malades, dont 3 étaient gravement atteints.

Voici maintenant de nouvelles indications du traitement interne appliqué aux affections zymotiques ou putrides :

Gangrène pulmonaire. — Bertold prescrit 5 grammes d'acide salicylique dans un cas de gangrène pulmonaire, le malade guérit; dans une circonstance analogue, le même traitement échoua complétement, bien que la fétidité des crachats semblât disparaître.

Diabète. — Le diabète sucré, dont la cause pour certains médecins réside dans le développement d'un ferment spécial, paraissait devoir être justiciable de l'acide salicylique, et, en effet, dès 1875, il fut essayé, mais sans succès, par Ebstein et Müller. — Plus tard, le docteur Ebstein (de Gœttingue), a soigné par le salicylate de soude deux cas de diabète grave, l'un ancien et l'autre récent. Dans un cas, le sucre avait disparu de l'urine au bout de onze jours, et, dans l'autre cas, après vingt-trois jours de traitement le malade n'excrétait plus, dans les vingt-quatre heures, que 880 grammes d'urine dans laquelle la glucose ne se retrouvait plus que dans la proportion de 13 grammes pour 1000. — Spillman et Kien ont également enregistré des améliorations notables, le premier dans un cas de diabète ancien, le second dans deux cas, l'un récent et l'autre chronique. — Mais, de son côté, Herrenschmidt a administré l'acide salicylique à deux diabétiques, à la dose de 3 grammes par jour pendant six semaines, et il n'en a pas obtenu plus d'effet que des autres remèdes vulgairement employés contre la glycosurie. D'où il est permis de conclure que le médicament qui nous occupe ne jouit pas d'une efficacité spéciale contre le diabète, et que le véritable remède de cette affection est encore à trouver.

II. — De l'usage des salicylates comme antipyrétiques dans le traitement des fièvres spécifiques et des phlegmasies

Les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique, vraies en tant que désinfectant externe, hypothétiques en tant que moyen antizymotique interne, durent naturellement conduire les expérimentateurs à étendre l'usage de cette médication aux maladies qui présentaient à la fois le caractère spécifique et l'élément fébrile. C'est ce qui eut lieu dans l'infection purulente, et cela sans succès, puis dans les fièvres éruptives, dans la fièvre typhoïde. L'indication parut d'autant plus nette qu'on attribua à cette médication des propriétés antipyrétiques, comme on avait supposé la faculté de s'opposer au développement des ferments.

Fièvre en général. — Un des plus fervents adeptes de la médication salicylique, Buss, de Saint-Gall, vanta ses effets fébrifuges et lui reconnut le pouvoir de diminuer à la fois la température, ainsi que la fréquence du pouls chez tous les fébricitants, à la condition cependant d'en administrer deux fois plus que de quinine.

Jahn affirme qu'à la dose quotidienne de 4 à 6 grammes, l'acide salicylique constitue un excellent antipyrétique, capable d'abaisser la température de 1°.8 à 3°.6 Fahrenheit, et de réduire le pouls de 10 et quelquefois 20 pulsations.

Dans 12 cas d'affections fébriles, Nathan dit avoir toujours noté un abaissement de température très-évident, et dans un de ces cas un ralentissement de 60 pulsations; aussi l'auteur affirme-t-il que le salicylate de soude est préférable à la quinine, à la digitale et à la vératrine.

Miers déclare avoir souvent constaté, dans l'espace d'une ou deux heures après l'ingestion de l'acide salicylique, un abaissement de 2, 3 et même 6° centigrades. Goltdammer, Balz, Brand, et surtout Butt, abondent dans le même sens.

Mais voici la série des contradicteurs : Wolfberg, à la Clinique de Ziemssen, à Munich, n'a le plus souvent obtenu, dans les cas de fièvre continue ou subcontinue, que des abaissements de température passagers, insignifiants ou nuls. — Zimmermann, de Greifswald, et Martelli sont arrivés aux mêmes résultats. — Pour mieux juger ces assertions contradictoires, il est utile d'entrer dans le détail des observations et de bien connaître la nature des fièvres qu'il s'agit de traiter.

Fièvres éruptives. — Les fièvres éruptives, et en particulier la variole, ont été traitées par l'acide salicylique qui, *a priori*, semblait indiqué à la fois comme antiseptique interne et comme fébrifuge. — Schwimmer le prescrivit à doses fractionnées dans 75 cas de variole, et il n'obtint que 55 guérisons. Un pareil résultat n'est point encourageant, et n'autorise point à considérer l'acide salicylique comme un spécifique des fièvres exanthématiques.

Fièvres intermittentes. — On a cherché par les mêmes motifs à neutraliser le miasme et à

enrayer le mouvement fébrile dans les fièvres intermittentes; elles furent combattues à l'aide de l'acide salicylique par Senator, Fischer, Rosentein (de Leyde), et par Hiller. Les résultats furent variés et les succès contestables. — Si la fièvre cessa un jour ou deux, elle ne tarda pas à revenir, et, dans bon nombre de cas, elle ne disparut que sous l'influence du sulfate de quinine.

Voici maintenant trois observations qui prouvent clairement l'inefficacité de l'acide salicylique et du salicylate de soude.

Dans le premier cas, il s'agit d'une fièvre intermittente quotidienne contractée depuis deux ans en Sologne; le sulfate de quinine n'était pas parvenu à enrayer les accès d'une manière définitive : le salicylate de soude à 10 grammes ne modifia en rien les accès.

Le deuxième cas est relatif à un mécanicien qui avait séjourné trois ans en Roumanie, et prit la fièvre tierce; depuis un an, le malade, rentré en France, ne guérit ni par la quinine ni par le salicylate de soude. Il en fut de même pour un cas de fièvre tierce contractée en Sologne.

En présence de ces insuccès, et pour bien me rendre compte de l'action de l'acide salicylique, je conçus l'idée d'associer le médicament à la quinine; le salicylate de quinine, préparé à l'Hôtel-Dieu par M. Hébert, pharmacien en chef, et par mon interne, M. Valmont, constitue un sel bien défini, stable, mais peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool; je fis prendre 0gr.40 en pilules ou en poudre et, dès le premier jour, les accès disparurent.

Ainsi, là où les doses considérables de quinine avaient échoué, 30 centigrammes de salicylate de quinine suffirent pour arrêter les accès; j'eus soin de continuer cette médication pendant une quinzaine de jours, et la fièvre disparut pendant tout le reste du temps (quinze jours) que les malades séjournèrent encore à l'hôpital.

Toutefois j'ai observé en ville deux cas de fièvre intermittente, dont l'une paludéenne, à accès irréguliers, l'autre symptomatique de bronchopneumonie lobulaire. Le salicylate de quinine fut impuissant dans les deux cas, ou plutôt il fallut en élever la dose à 90 centigrammes pour obtenir un effet curatif.

Senator ne fut pas plus heureux dans plusieurs cas de fièvre intermittente, mais Brown (1) affirme qu'avec une dose de 60 centigrammes à 2gr.40, il a obtenu, au bout d'une heure, un abaissement considérable de la température (jusqu'à 5 degrés Fahrenheit) et le ralentissement du pouls.

Le salicylate de quinine aurait l'avantage, sur le salicylate de soude, de ne pas provoquer de sueurs, et, sur la quinine, d'éviter les bourdonnements d'oreille et la surdité. Toutefois, il est à noter qu'en donnant 2gr.40 de salicylate de quinine on prescrit réellement près de 1gr.60 de quinine, en supposant que la composition de tous les salicylates de quinine soit identique à celle du médicament que nous avons employé.

Fièvre typhoïde. — C'est dans la fièvre typhoïde que le nouveau remède a été le plus préconisé, en sa double qualité d'antiseptique et d'antipyrétique. Buss a fait le premier des expériences comparatives avec 2 grammes de quinine et 4 à 8 grammes de salicylate de soude, et les résultats furent tous à l'avantage de ce dernier remède; il est vrai que le traitement était complexe, et que les abaissements de température de 2 à 3 degrés étaient dus en grande partie à l'action des bains.

Riess prescrivit, pendant l'épidémie de 1875 à Berlin, le salicylate de soude à 260 typhiques; mais, bien qu'il y eût une mortalité formidable de 24 pour 100 par ce traitement, la température n'en était pas moins abaissée de 1, 2 et même 3 degrés. Cette réfrigération continuait souvent jusqu'à la mort; le malade mourait guéri de la fièvre typhoïde; mais, le plus ordinairement, la réfrigération s'effaçait au bout de quelques heures, excepté dans les cas très-bénins. Dans ces cas, la défervescence se maintenait un à deux jours, et encore n'était-ce qu'à la fin de la deuxième semaine.

Au résumé, les effets furent absolument nuls au point de vue de la durée, et désastreux en tant que résultat définitif.

---

(1) *Edimbourg medic. Journal*, novembre 1876.

A la Clinique de Rostock, Moeli observa également une mortalité considérable : 5 morts sur 34, tandis que, par le sulfate de quinine et les bains tièdes, on n'avait noté que 4 fois sur 85 une terminaison funeste.

A la Clinique de Frerichs, à Berlin, Ewald, qui traita ainsi 100 malades, constata 80 fois une légère réfrigération; la température du soir ne dépassait pas celle du matin, et cependant la mortalité fut considérable. Moeli, de même qu'Ewald, notèrent des sueurs considérables, qu'ils considérèrent avec raison comme indépendantes de l'abaissement de température qui, souvent, précède la sudation. La réfrigération est également indépendante du pouls, qui reste très-élevé; en un mot, la combustion en moins, les sueurs en plus, les autres phénomènes continuant imperturbablement leur marche bénigne ou fatale, voilà le bilan du traitement.

La Clinique de Wunderlich ne fournit à Balz que des résultats transitoires; la Clinique de Munich ne donna à Wolfberg aucune conclusion favorable, et les observations faites à l'hôpital de Heidelberg furent absolument nulles.

En Angleterre, mêmes résultats.

En France, de récents essais ont été tentés par MM. Gueneau de Mussy, Hérard, Jaccoud, Oulmont; il semble ressortir de leurs observations que la défervescence n'est que transitoire.

Dans mes observations, qui sont au nombre de 12, je n'ai jamais noté une défervescence vraie et durable, mais seulement des abaissements temporaires de la température variant de quelques dixièmes de degré. Je n'ai trouvé une véritable réfrigération que chez deux typhiques; le thermomètre s'abaissa de 39 à 37, mais il était survenu en même temps un délire persistant qui ne cessa que par la suppression du traitement. Il est vrai que, immédiatement après la cessation du remède, la chaleur remonta à près de 40 degrés. Or, il est inutile d'insister sur le danger d'acheter une défervescence douteuse au prix d'accidents de ce genre. La conclusion de toutes mes recherches expérimentales et cliniques est entièrement défavorable à cette médication; l'acide salicylique ne saurait être considéré comme un antipyrétique.

Phlegmasies, pneumonie, érysipèle, phthisie. — Cette donnée s'applique aussi bien aux phlegmasies fébriles, aux fièvres symptomatiques qu'aux pyrexies spécifiques. Il n'y a pas un seul fait qui prouve en faveur de l'acide salicylique dans le traitement de la pneumonie, de l'érysipèle, ni d'aucune inflammation fébrile, ni de la tuberculose. Dans ce dernier cas, il faut craindre la dépression des forces. Il n'y a qu'un seul genre de phlegmasie qui échappe à cette loi, c'est le rhumatisme aigu, fébrile; nous verrons comment il faut interpréter cette exception.

III. — Affections rhumatismales, rhumatisme articulaire, aigu, fébrile ou apyrétique

Jusqu'ici je n'ai enregistré que des faits douteux ou négatifs; j'ai hâte d'arriver a une affection dans laquelle les préparations salicyliques offrent de précieuses ressources : je veux parler du rhumatisme articulaire aigu.

Dans une maladie où l'élément fébrile est le plus souvent prédominant, il était naturel d'essayer un agent qui passait pour un antipérytique énergique, et c'est ainsi qu'on s'est adressé à l'acide salicylique. Après des tentatives assez variées, Buss prescrivit jusqu'à 15 à 20 grammes de salicytate de soude aux rhumatisants; les résultats furent satisfaisants, mais les effets toxiques devinrent prédominants : la dose était manifestement exagérée.

C'est à Stricker qu'on doit la connaissance des véritables propriétés de l'acide salicylique (1). Il traita ainsi, en prescrivant 50 centigrammes à 1 gramme toutes les deux heures, 14 malades atteints de rhumatisme articulaire aigu, qui tous guérirent, la douleur cessant, la température s'abaissant en moins de quarante-huit heures. C'est, selon Stricker, le véritable spécifique du rhumatisme, c'est-à-dire l'agent le plus propre à combattre une âcreté spé-

(1) *Berliner Wochenschrift*, 1876, nos 1 et 2.

ciale, inconnue, qui existerait dans le sang des rhumatisants. Stricker a fait fausse route en croyant s'attaquer au rhumatisme; il ne combattait, en réalité, que la douleur et la fluxion articulaire.

Riess traita de la même façon 27 malades lorsque la température dépassait 39 degrés; il n'avait en vue que la fièvre. Or, la défervescence fut loin de coïncider toujours avec la disparition des manifestations locales; celle-ci, en effet, précède souvent d'assez loin la chute de la température.

Léonard Aster observa 39 cas de guérison et un seul insuccès. C'est sur un de ces malades que ce médecin vit se développer des convulsions : 2 furent atteints d'exanthèmes, 12 fois il y eut des récidives.

Il suffit de citer les observations de Baltz, de Steinitz, de Teuffel, Hildebrand, Putnan, Sieweking, pour retrouver les mêmes conclusions. Les journaux anglais et américains sont remplis de faits les plus caractéristiques rapportés par Towle, Hodghem, Warren et Brown, qui citent 100 cas de guérison; Moore, qui le considère comme un spécifique.

En France, jusqu'à ce jour, on a recueilli bien peu d'observations sur l'efficacité de la médication salicylique contre le rhumatisme articulaire aigu, Néanmoins. plusieurs de nos collègues, MM. Laboulbène, Hérard, Oulmont, Gueneau de Mussy, Chauffard, ont fait des sssais qui sont relatés dans les recueils périodiques ou dans les thèses récentes. Les communications orales de MM. Brouardel, Lasègue, Hardy, sont toutes favorables à ce traitement, tandis qu'à la Société des hôpitaux, des discussions vives se sont élevées entre M. Lépine, partisan de ce traitement, M. Dujardin-Beaumetz, d'une part; et d'une autre part, M. Ernest Besnier, qui doute, et M. Dumontpallier, qui nie, il est vrai, sans avoir expérimenté.

Je vais passer en revue tous les faits que j'ai pu observer tant à l'hôpital que dans ma pratique civile.

Le total est de 52 observations de rhumatisme aigu, dont 19 fébriles et 33 apyrétiques; 44 cas furent observés à l'hôpital et suivis rigoureusement par mon chef de clinique, ainsi que par mes élèves, sous ma direction. Quelques-uns de ces malades furent traités par l'acide salicylique à 6 grammes par jour; la plupart par le salicylate de soude à la dose de 10 grammes, dissous dans 200 grammes d'eau, à prendre en cinq fois dans les vingt-quatre heures.

Comme le médicament est éliminé en grande partie dans les quarante-huit heures, il importe d'en continuer l'usage pendant dix à douze jours après la guérison, sans quoi les récidives sont, pour ainsi dire, inévitables.

Sur les 19 cas de rhumatismes fébriles, 12 étaient à leur deuxième, troisième et quatrième attaque, et presque tous avaient des lésions cardiaques. Dans 12 cas, la durée des attaques antérieures avait été de trois semaines à trois mois.

Or, chez tous, la durée de l'attaque traitée par le salicylate n'a pas dépassé trois jours ; il n'y eut qu'une seule exception. L'âge de la maladie ne changeait rien aux résultats. Les rhumatismes datant de deux, quatre, huit, quinze jours, étaient terminés au bout de deux à trois jours.

L'âge des malades n'a d'autre importance que pour le dosage du médicament. Chez deux enfants âgés, l'un de huit, l'autre de douze ans, je prescrivis 2 à 3 grammes de salicylate par jour, et le succès fut complet en deux jours. La dissémination du rhumatisme et sa généralisation n'empêchèrent pas la guérison; le seul insuccès que j'aie constaté est relatif à un rhumatisme devenu mono-articulaire et localisé dans le poignet, après avoir débuté par quatre jointures.

Voici ce qu'on observe généralement :

1° La cessation des douleurs; celles-ci cèdent souvent en douze à dix-huit heures : ce phénomène est constant.

2° La fluxion articulaire cède au bout d'un à trois jours, mais jamais avant la douleur. La tuméfaction diminue, même quand il y a de l'hydarthrose, à plus forte raison si le gonflement n'atteint que les tissus périarticulaires.

3° Les mouvements redeviennent faciles et libres dès le troisième jour; j'ai vu des malades, dont les membres inférieurs étaient entièrement envahis, se lever au bout de deux à trois jours.

4° La fièvre, qui dans quelques cas s'était élevée à 41 degrés, à 100 à 120 pulsations, ne céda jamais avant la disparition complète des douleurs.

Ceci tend à prouver une fois de plus que la fièvre dite *rhumatismale* n'a pas le caractère de l'essentialité, et qu'elle n'est que l'effet, non la cause des localisations du rhumatisme. Si la fièvre persiste, après que la fluxion articulaire a cessé dans les jointures envahies, c'est qu'elle annonce une nouvelle phlogose dans d'autres articulations, et c'est pourquoi il importe dans cette occurrence de continuer le traitement plus longtemps.

5° *Analyse de* 33 *cas apyrétiques.* — Dans les cas du rhumatisme aigu ou subaigu apyrétique, les résultats favorables ont été exactement les mêmes que dans le rhumatisme fébrile, et je suis étonné de l'assertion de Stricker qui nie les effets du salicylate dans les affections subaiguës.

Sur les 33 malades, dont la moitié environ avaient éprouvé des attaques antérieures ayant duré quatre, six et même douze semaines, il n'y en eut pas un seul qui ne fût guéri en deux à trois jours; à la fin des douleurs et du gonflement articulaire, tous purent se lever et marcher après trois à quatre jours de traitement. Néanmoins la guérison ne pouvait être considérée comme acquise qu'à la condition de continuer le traitement pendant dix à quinze jours au moins, sans quoi les rechutes étaient presque inévitables. La raison en est simple : le médicament s'élimine rapidement, et il est rare qu'on en retrouve des traces dans les urines après trois ou quatre jours; ce n'est que dans deux ou trois cas exceptionnels que j'ai encore retrouvé l'acide salicylique dans les urines, le cinquième et le sixième jour. Il ne faut donc pas compter sur une action prolongée du médicament.

6° *Rechutes.* — Il m'est arrivé parfois de supprimer le médicament à dessein : la rechute s'ensuivait. Je prescrivais à nouveau le même traitement, et l'effet thérapeutique se produisait comme au début de l'attaque. Sur 4 malades, j'ai vu ces alternatives se répéter trois fois, et toujours la guérison s'en est suivie en un ou deux jours. Je conclurai en disant que les rechutes sont nulles quand on continue la médication, qu'elles sont très-fréquentes si l'on supprime le traitement au bout de quatre à cinq jours; enfin, qu'on peut toujours les maitriser par le même moyen thérapeutique.

Au début de mes essais, je prolongeais le séjour des malades à l'hôpital pour observer la marche de la maladie ; aujourd'hui, au bout de quelques jours, je leur permets de sortir, à condition de continuer l'usage du médicament, que nous n'avons pas encore pu nous procurer d'une manière officielle, bien que l'abréviation de la durée du séjour des malades dans es salles constituât pour l'Assistance publique une véritable économie.

7° *Effets de la médication salicylique sur les complications.* — Une grave question s'agitait au début de ces essais ; la médication salicylique exerce une influence favorable ou défavorable sur le développement ou sur la marche des complications ou des accompagnements si fréquents du rhumatisme articulaire. Tout d'abord mettons hors de cause l'anémie, qui est si fréquente à la suite du rhumatisme, surtout lorsqu'il se prolonge; il était naturel de supposer qu'en abrégeant la maladie l'on empêcherait la produciton de ses effets débilitants, de son action dénutritive. C'est, en effet, ce qui a lieu : l'anémie rhumatismale manque totalement.

Il s'agit surtout des lésions cardiaques qui accompagnent si fréquemment le rhumatisme. Lorsque les lésions valvulaires préexistaient par suite d'attaques antérieures, les préparations salicyliques ne les modifiaient en aucune façon; dans plusieurs cas, voyant survenir la dyspnée d'une part, et l'œdème d'autre part, j'avais pu concevoir la crainte d'une influence nuisible de la médication sur la marche de la maladie cardiaque; mais on eut beau supprimer l'usage du médicament, les mêmes phénomènes persistèrent, et ne purent, par conséquent, être attribués à la médication.

Dans une autre catégorie de faits (3 cas), l'endocardite existait récemment, c'est-à-dire

depuis l'attaque rhumatismale elle-même; la médication n'enraya point le cours de l'affection cardiaque, ne l'aggrava non plus en aucune façon.

Dans une troisième catégorie de malades qui entrèrent à l'hôpital dans les trois premiers jours de la maladie, je ne vis pas se développer un seul cas d'inflammation, soit du péricarde, soit de l'endocarde; il était logique de supposer qu'en jugulant la maladie articulaire, terme consacré par M. Bouillaud, on préviendrait l'envahissement des membranes du cœur. Ainsi, si le traitement est institué d'emblée, on peut espérer la localisation, la limitation de la maladie aux tissus séreux articulaires; toutefois, je dois mentionner quelques faits contraires qui ont été observés en Allemagne, et qui semblent mettre en doute l'immunité du cœur; mais ces observations ne sont pas correctes, elles n'indiquent pas la durée de la maladie avant l'institution du traitement.

Je résume cette importante question en disant que le salicylate de soude est de nul effet sur les lésions préalables du cœur, et qu'employé au début de la maladie, il peut empêcher l'envahissement des séreuses internes.

8° *Durée de la maladie par la médication salicylique* — La durée de la maladie est singulièrement abrégée par la médication salicylique : en deux ou trois jours les douleurs, le gonflement des jointures, la fièvre, tout est terminé.

Or, ici il ne s'agit plus de séries heureuses; tous les malades indistinctement (52) ont bénéficié de l'immense avantage de l'abréviation de la maladie. Je sais à l'avance les objections de certains savants, rebelles à tout progrès comme à toute démonstration rigoureuse. On dira : La maladie est ondoyante et diverse; on rappellera les déceptions causées par les médications tant vantées et si vite oubliées; on invoquera les bienfaits de l'expectation et le désespoir des médecins qui ont fini par se réfugier dans le petit-lait. Ma réponse est dictée par cette sage réflexion d'un de nos grands cliniciens, de Chomel, qui demandait, pour être convaincu, qu'on lui montrât 30 à 40 malades guéris en quatorze jours. — J'en montre 51 sur 52, guéris en deux à trois jours.

Voulez-vous juger d'ailleurs des séries? — Voici un médecin distingué et non prévenu, Lebert, qui, sur une statistique de 108 cas, en trouve 10 ayant duré de cinq à quinze jours, 58 de seize à trente-cinq jours, 40 de trente-six à cinquante-cinq jours et au delà : donc 10 sur 108 ont guéri en cinq et quinze jours; 98 ont attendu leur guérison trente-six jours en moyenne.

9° *Comparaison avec les autres méthodes de traitement.* — Parmi ces méthodes, je trouve tout d'abord la méthode antiphlogistique, qui certainement abrégeait le plus, au dire de M. Bouillaud, la durée de la maladie, et on sait quel est l'avantage de *faire vite* en pareil cas; or, les cas les meilleurs dépassent en durée les cas les plus réfractaires de la médication salicylique.

Je ne parle pas du nitrate de potasse, de la digitale, du tartre stibié à haute dose, de la vératrine, de l'aconit, des antithermiques, en un mot, de toute la série des antipyrétiques employés en pareil cas; les statistiques qui s'y rapportent sont désastreuses au point de vue de la durée et même de la gravité de la maladie.

Y a-t-il de meilleurs résultats par les acides végétaux, et surtout par les alcalins si vantés en Angleterre, en Allemagne et même en France, comme action énergique, prompte et propre à prévenir les complications? Il semble, d'après les médecins anglais (Dick, Chambers), que les alcalins aient diminué le chiffre des maladies concomitantes du cœur, jusqu'à l'abaisser à 5 pour 100.

Outre la méthode antipyrétique, outre les agents d'oxydation (acides et alcalins), on a vanté la méthode évacuante, sudorifique par le jaborandi ou par son alcaloïde, la pilocarpine, que j'ai essayée plusieurs fois sans rien produire, si ce n'est une salivation pénible, des vomissements fréquents et une diaphorèse inutile.

Il me resterait à indiquer les médications calmantes par l'opium ou la morphine en injection, le bromure de potassium, le chloral : ce sont là des moyens palliatifs pour calmer les douleurs.

En tant que médications systématiques et douées de propriétés sédatives, je citerai le

colchique, qui jouit d'une réputation plus méritée dans le traitement de la goutte, la propylamine, déjà vantée par Avenarius, il y a vingt ans, et bientôt oubliée, malgré les belles expériences de Dujardin-Beaumetz, le cyanure de zinc préconisé par Lutton; l'acide phénique dilué au centième, injecté sous la peau, et qui, d'après Kunze et Senator, produit immédiatement la sédation; de ces médications qu'on pourrait appeler analgésiantes, le traitement par le sulfate de quinine est le seul qui soit, et à juste titre, resté dans la science.

Or, en lui comparant le salicylate de soude, je constate que si le sulfate de quinine diminue les douleurs comme le salicylate, il le fait lentement et au prix d'une véritable intoxication. Il abaisse davantage et plus sûrement la température et le pouls; mais son action, qui est surtout antifébrile, ne saurait se comparer à l'effet prompt, décisif et inoffensif du salicylate.

Rhumatisme musculaire aigu. — Nous avons vu chez deux malades une contracture douloureuse des muscles du cou céder en deux jours, sous l'influence de la médication salicylique; dans un autre cas, caractérisé par des douleurs musculaires généralisées et fébriles datant déjà de quinze jours, et ayant produit une roideur douloureuse des membres ainsi que du tronc, la même médication réussit complétement, et d'une manière définitive, en deux jours.

J'ai observé également des effets favorables, par le même traitement, dans deux cas de lumbago, dont la cause parut difficile à déterminer.

Rhumatismes ou arthrites blennorrhagiques. — Les affections articulaires connues sous le nom de *rhumatismes* ou *d'arthrites blennorrhagiques*, ou de *synovites blennorrhagiques*, ne nous ont pas paru se modifier d'une manière notable par la médication salicylique, et, bien que Léonard Aster cite un cas de guérison, nous ne pouvons établir une influence réelle du médicament sur ces lésions ordinairement peu douloureuses, et caractérisées surtout par des hydarthroses, des roideurs musculaires, des inflammations tendineuses.

Diverses affections rhumatismales; chorée. — Il était naturel, à cause des liens étroits qui unissent la chorée au rhumatisme, de tenter l'application de la médication salicylique à la chorée rhumatismale; mais en traitant ainsi trois choréiques, nous nous sommes aperçu bien vite que le médicament n'a pas de prise sur la chorée. J'en dirai autant de toutes les affections rhumatismales qui ne sont pas le rhumatisme articulaire, musculaire ou névralgique.

IV. — Rhumatismes chroniques; — arthrites sèches; arthrites déformantes et noueuses

Il s'agit ici de rhumatismes graves et rebelles; aussi je ne parle pas des athrites sèches, sur lesquelles M. Gosselin vient d'appeler à nouveau l'attention à propos des difficultés du diagnostic de l'arthrite sèche coxo-fémorale; j'insiste sur une première série de faits compris sous le nom d'*arthrites chroniques localisées ou générales, simples*, et se développant soit d'emblée, soit à la suite de rhumatismes aigus.

Dans une deuxième série de faits, il faut ranger ces arthrites scléreuses, ce rhumatisme chronique fibreux, dont Jaccoud a décrit le type, et qui s'accompagnent de déformations ou même d'atrophies apparentes.

Une troisième série de faits, de beaucoup la plus importante et la plus fréquente, comprend cette arthrite noueuse ou déformante dont Charcot a fourni une excellente description : c'est l'arthrite osseuse, proprement dite, envahissant progressivement les synoviales, les cartilages, le tissu osseux articulaire, lequel finit par s'éburner après avoir subi les lésions hypertrophiques les plus graves.

C'est dans ce rhumatisme osseux qu'on observe le plus nettement les déviations des doigts, des mains, des pieds, les déformations des os, le déplacement des articulations, les bourrelets osseux, les atrophies ou les engorgements des tissus périarticulaires, extra-synoviaux, avec les rétractions des muscles et des tendons voisins.

Une quatrième et dernière série de faits se rapporte aux arthrites d'origine spinale, sur lesquelles on a élevé des doutes récemment.

Il reste encore à citer les nodosités partielles des doigts, décrites par Héberden, et qui ont également leur siége dans le tissu osseux.

J'ai surtout en vue les rhumatismes chroniques simples, les scléroses, les arthrites osseuses, qui doivent d'autant plus nous occuper, que les uns et les autres déterminent à certains moments de véritables exacerbations aiguës, douloureuses, graves : ce sont des attaques de rhumatisme aigu, greffées sur les diverses formes de rhumatismes chroniques.

Or, la première idée que je conçus d'appliquer le traitement salicylique au rhumatisme chronique, se rapporte précisément à ces exacerbations si fréquentes et si pénibles du rhumatisme chronique. Mes prévisions se réalisèrent de la façon la plus heureuse. Ces attaques aiguës disparurent exactement, comme le rhumatisme articulaire aigu, au bout de trois à quatre jours. J'ai pu l'observer trois fois à l'hôpital, deux fois en ville. Mon ami Bouchard, médecin de Bicêtre, a vérifié les mêmes faits sur quatre vieillards atteints de rhumatisme chronique exacerbant.

Il est à noter que ces paroxysmes cèdent en général très-difficilement; les injections de morphine, le bromure de potassium, le chloral, les applications froides, ou ne réussissent pas ou ne peuvent pas être continuées à cause de la longueur de ces accès, la morphine produisant souvent le dégoût, le bromure de potassium la débilité générale, le choral une somnolence exagérée et nuisible.

Le salicylate de soude est d'autant plus important, qu'on obtient la cessation des douleurs avec de fortes doses en quelques jours, et qu'ensuite on peut maintenir le résultat obtenu tout en diminuant la dose.

Pendant que je traitais les paroxysmes, j'ai souvent été frappé de la diminution des engorgements périarticulaires et de la roideur musculaire; cette observation me conduisit à prescrire le même traitement dans les rhumatismes chroniques proprement dits, non exacerbants, et voici à cet égard les résultats obtenus :

Dans deux cas de rhumatisme chronique simple, occupant les deux genoux et les coudes, je vis disparaître en trois jours l'inflammation des articulations, qui datait déjà de six mois, et avait empêché les ouvriers de se livrer à leur travail; il resta chez l'un d'eux un certain degré de roideur dans l'articulation du coude droit.

Chez un troisième malade qui me fut adressé à l'hôpital, il s'agissait d'arthrites chroniques généralisées, non déformantes, qui, depuis onze ans, obligeaient cet homme au repos pendant quatre à six mois par an; cette fois-ci il sortit de l'hôpital au bout de six jours, parfaitement libre dans toutes les jointures.

Chez cinq malades de la ville, j'observai exactement les mêmes phénomènes; la tuméfaction des jointures, qui datait de plusieurs mois, et même, chez l'un des malades, de trois ans, cessa au bout de six à huit jours, pour ne plus reparaître, la médication n'ayant pas été interrompue un seul jour pendant un mois.

Ainsi, voilà déjà, outre la catégorie des exacerbations, toute la série des rhumatismes chroniques simples, d'emblée ou consécutifs, qui cèdent rapidement par le traitement, sans que d'ailleurs il y eût le moindre adjuvant, c'est-à-dire sans qu'il y eût addition de bains thermaux, ni de fumigations, ni d'aucune médication interne.

Une deuxième catégorie de faits se rapporte aux rhumatismes scléreux. J'ai observé une arthrite de ce genre occupant l'épaule et le coude gauches, avec atrophie commençante du membre et rétraction : en huit jours la guérison fut complète. Mais le fait le plus étonnant de ce genre se rapporte à une dame qui, deux ans après une fracture de l'épaule droite, présentait une véritable rétraction des doigts avec atrophie de la main, gonflement considérable des phalanges, douleurs vives par le moindre mouvement et immobilité presque complète des doigts en demi-flexion. Cette malade, chez laquelle un de nos collègues reconnut parfaitement un rhumatisme osseux et fibreux, devait partir pour les eaux de Bourbonne-les-Bains, lorsque, il y a huit jours, elle vint me consulter pour ce mal qui remontait à près de deux ans. En six jours toute trace de rétraction avait disparu : plus de douleurs, souplesse parfaite de la main.

J'arrive à une troisième catégorie qui jusqu'ici a, pour ainsi dire, défié toute la matière médicale : je veux parler des arthrites déformantes, qui ont été traitées successivement et sans aucune espèce de succès, tantôt par les alcalins, tantôt par les bains arsenicaux, par la teinture d'iode à l'intérieur, par l'huile de foie de morue, et à l'extérieur par l'hydrothérapie, les eaux minérales sulfureuses ou salines, par les courants continus. Personne ne peut affirmer la supériorité de telle ou telle médication, bien que je trouve dans un numéro récent d'un journal de médecine l'histoire d'un merveilleux cas de guérison par les bains arsenicaux, que M. Gueneau de Mussy a depuis longtemps préconisés; or, à la sixième ou septième ligne de l'observation, on lit ceci : « On employa le salicylate de soude à 4 grammes, et la guérison ne se fit pas attendre. »

Observations de rhumatisme noueux. — Voici maintenant le bilan de mes observations : Chez deux vieillards traités à l'hôpital, aucun succès; dans un troisième cas d'arthrite noueuse, chez un homme encore jeune, il y eut une amélioration considérable.

Dans ma pratique civile, trois cas des plus remarquables : il s'agit, dans le premier cas, d'une arthrite noueuse qui durait depuis seize ans chez un homme âgé aujourd'hui de soixante ans. La maladie avait envahi les quatre grandes articulations des membres inférieurs, la colonne vertébrale, les poignets et les doigts; la marche était impossible, le tronc était, pour ainsi dire, immobile, la préhension des objets, l'écriture, étaient impraticables depuis deux ans. Après quinze jours de traitement, toutes les articulations supérieures étaient dégagées, et il ne reste plus aujourd'hui qu'un certain degré de roideur des articulations tibio-tarsiennes.

Le deuxième cas de ce genre se rapporte à une arthrite noueuse des genoux et des doigts.

Le troisième cas est des plus graves : une dame de quarante-deux ans, que je soigne avec M. Briau, a, depuis deux ans, des arthrites noueuses des genoux, des cous-de-pied, des petites articulations des pieds, des poignets, des doigts, des coudes. Cette maladie, des plus douloureuses, avait déterminé pendant un an une fièvre intense avec une anorexie des plus marquées et une insomnie qui n'a pas cessé un seul jour depuis le début de la maladie.

Au bout de huit jours, malgré la difficulté de faire supporter 8 grammes de salicylate de soude, les jointures supérieures étaient libres, les douleurs nulles, les genoux dégonflés : les pieds restèrent œdémateux. Le progrès est des plus évidents, mais la guérison n'a pas fait de progrès, à cause de la difficulté de faire supporter au-delà de 4 à 5 grammes de sel salicylique.

Je résume cette partie de mes recherches. Jamais on n'avait soupçonné l'utilité de la médication salicylique dans le traitement des diverses espèces de rhumatismes chroniques. Or, le rhumatisme avec paroxysmes guérit immédiatement; les rhumatismes chroniques simples cèdent avec la même facilité; les rhumatismes scléreux ou fibreux rentrent exactement dans le même cas; enfin, dans les arthrites noueuses, on arrive par ce traitement, dans la plupart des cas, à des modifications considérables et, surtout, à la cessation totale des douleurs.

Maintenant, nous devons ajouter que, dans ces derniers cas, la guérison ne peut s'obtenir qu'au prix des inconvénients déjà signalés : les bourdonnements d'oreilles, les bruissements dans la tête, la surdité plus ou moins considérable, et, au début du traitement, des anxiétés plus ou moins durables.

A la longue, et tout en maintenant les mêmes doses, on peut espérer voir une atténuation de ces accidents qui constituent ce que j'appelerai le salicylisme; pour le reste de l'organisme, il n'y a aucun effet à craindre.

V. — Goutte aigue et chronique

Les propriétés analgésiantes du salicylate de soude dans les affections rhumatismales m'ont suggéré la pensée d'appliquer cette méthode de traitement à cette maladie si complexe qu'on appelle la goutte; on n'avait pas songé à utiliser ce remède en pareille circonstance, lorsque, il y a cinq mois, j'instituai mes premiers essais, et l'observation clinique ne tarda pas à justifier complétement mes prévisions thérapeutiques. Je constatai, en effet,

non-seulement la disparition presque immédiate des douleurs, mais encore la prompte cessation des fluxions articulaires; les accès de goutte aiguë étaient surmontés en quarante-huit heures.

Mais il y a plus. Etendant le domaine de cette médication à la goutte chronique, je ne fus pas peu surpris d'obtenir la résolution des engorgements articulaires les plus anciens, la diminution, parfois même la disparition presque complète des tophi et le retour des mouvements dans les articulations qui, depuis des mois et des années, avaient subi les atteintes de la goutte jusqu'à la formation de fausses ankyloses.

Ces résultats si inespérés dépassèrent même sensiblement ceux que la médication salicylique produit dans le traitement des arthrites déformantes. En effet, la nature des lésions articulaires, la constitution de la maladie tout entière, se prêtent bien mieux à l'action du remède que les lésions osseuses profondes du rhumatisme noueux; d'une autre part, l'altération spéciale du sang qui constitue la goutte, comparée aux modifications tout à fait hypothétiques du liquide sanguin dans le rhumatisme, explique jusqu'à un certain point les effets plus favorables de la médication dans la goutte que dans le rhumatisme.

Quels sont, en effet, les caractères de la goutte?

C'est une maladie chronique, constitutionnelle, le plus souvent héréditaire, caractérisée :

1° Par un excès d'acide urique dans le sang et une diminution correspondante dans les urines ;

2° Par des fluxions articulaires aiguës suivies d'une élimination plus marquée de l'acide urique par les reins;

3° Par des dépôts d'urates dans les articulations et les tissus fibro-musculaires, dépôts appelés tophi ; c'est la goutte articulaire chronique, la podagre, qui passe elle-même souvent par des exacerbations plus ou moins souvent répétées ;

4° Par des lésions transitoires ou permanentes des organes les plus importants, tels que l'estomac, le cœur, les vaisseaux, les poumons, les reins, la peau : de là la goutte stomacale, les dégénérescences athéromateuses, quelquefois uratiques des vaisseaux, particulièrement de ceux de l'encéphale; de là l'asthme goutteux, l'angine de poitrine, les arthritides, et enfin la gravelle, l'infarctus urique des reins et l'altération grave décrite sous le nom de *reins goutteux*.

L'excès d'acide urique dans le sang, ou uricémie, bien connue depuis les travaux de Garrod, se traduit par 28 à 175 milligrammes d'acide urique pour 1000 grammes de sang, au lieu de traces à peine appréciables que ce liquide contient à l'état normal. Il s'agit de savoir comment on peut modifier cet état du sang, et, par conséquent, de rechercher avant tout l'origine de cette accumulation anormale de l'acide urique.

Théories de la goutte. — On a, à cet égard, admis plusieurs interprétations. La première peut se formuler ainsi : sous l'influence d'une alimentation très-azotée, surtout s'il y a en même temps défaut d'exercice, ces principes alimentaires ne subissaient qu'une combustion incomplète ; au lieu de se transformer en urée, qui est le dernier terme de la combustion des matières albuminoïdes, ils donnent lieu à un produit moins avancé d'oxydation, c'est-à-dire à l'acide urique qui s'accumule dans le sang, la lymphe et les tissus.

Cet acide se forme principalement dans la rate ; il s'y retrouve en grande quantité pendant et après la digestion, et ce qui le prouve, c'est que les urines en contiennent un excès pendant plusieurs heures après l'ingestion des aliments. Ainsi, une nourriture trop riche agit doublement pour forcer la production de l'acide urique, d'abord en apportant à l'économie plus de matériaux, et, d'une autre part, en excitant outre mesure les fonctions de la rate.

Le genre d'aliments le plus favorable à la production de la goutte, c'est surtout le régime azoté (Lehman, Ranke); il faut citer ensuite la graisse en excès (Meisner et Koch) qui empêche la combustion complète des tissus; puis, les substances qui contiennent de l'asparagine et du malate de chaux; on a indiqué enfin, à tort, l'alcool qui absorberait l'oxygène à son profit pour se comburer, et empêcherait ainsi l'oxydation complète des matières albuminoïdes

et leur transformation en urée. Mais la combustion de l'alcool dans l'économie est, dans tous les cas, très-incomplète, et la plus grande partie de l'alcool passe inaltérée dans les tissus et les liquides sécréteurs. On sait d'ailleurs que les alcooliques qui peuplent nos hôpitaux n'ont pas la goutte; il faut d'autres conditions alimentaires : j'ai signalé surtout une nourriture copieuse, et le régime fortement azoté et graisseux.

Comme condition accessoire, on a insisté sur la vie sédentaire en disant que le défaut d'exercice, en diminuant l'absorption de l'oxygène, empêche la combustion complète de l'acide urique, tandis que, par une profession active ou par des exercices musculaires, on favorise l'entrée de l'oxygène dans le sang, par conséquent la combustion complète des principes albuminoïdes, et la formation de l'urée aux dépens de l'acide urique.

Il y a là autant d'erreurs que de mots : car, d'une part, l'exercice musculaire n'augmente jamais la quantité minime de l'urée dans les muscles, ni l'élimination de l'urée par les urines; d'une autre part, les goutteux, soit avant, soit pendant leurs accès, soit dans l'intervalle, présentent toujours la quantité normale d'urée dans leurs urines, quantité qui ne varie, comme dans l'état physiologique, que par le chiffre des principes azotés qui ont été absorbés.

Pour ce qui est de l'influence de l'exercice sur l'élimination de l'acide urique, les opinions sont d'ailleurs absolument contradictoires.

Du reste, l'uricémie, d'origine alimentaire, n'a pas besoin d'auxiliaire pour se produire : si elle existe, c'est par le seul fait de l'introduction des principes azotés en excès ou par l'addition de certains aliments, comme la graisse qui détourne l'oxygène de sa destination, ou par l'usage de certaines substances facilement transformables en acide urique.

Il semble donc que l'uricémie soit une question de chimie ou d'hygiène alimentaire, et que, pour guérir la goutte, il suffise de modifier le régime.

Mais voici des objections des plus graves.

Injectez de l'acide urique dans le sang d'un chien, cet acide se transforme en urée (Frierichs et Wöhler); mais comment se fait-il que l'animal continue à éliminer encore de l'acide urique comme auparavant? Pourquoi reste-t-il de l'acide urique dans les urines? Pourquoi n'y a-t-il pas transformation totale en urée? La réponse est celle-ci : c'est que la fonction uricémique est normale, indestructible. Voici une autre objection : sous l'influence du régime en général, la quantité d'acide urique éliminée par les urines subit de bien moindres variations que l'urée; ainsi, par une alimentation mixte, les urines contiennent 0.50 à 0.80 centigrammes d'acide urique pour 1000 grammes d'urine et 23 grammes d'urée; par une alimentation azotée, 0.98 centigrammes d'acide et 86 grammes d'urée : l'urée a donc triplé, tandis que l'acide urique est à peu près resté stationnaire. D'où vient que le régime azoté presque exclusif joue un rôle si mal dessiné dans la production de l'uricémie? La réponse est tres-nette et constitue une troisième objection à l'uricémie alimentaire.

Pettenkoffer et Voit ont démontré que chaque fois qu'on fait usage d'une alimentation trop azotée, on observe une plus grande quantité d'oxygène, et celle-ci est suffisante pour brûler entièrement les composés albuminoïdes et les transformer en urée. Il s'établit une sorte d'accommodation entre l'alimentation albuminoïde et la proportion d'oxygène absorbé.

Ainsi l'uricémie n'est pas le résultat exclusif d'un régime trop albuminoïde; l'alimentation la plus préjudiciable et la plus propre à développer la goutte serait une alimentation azotée abondante, combinée avec le sucre, la gélatine, la graisse; dans ce cas, il y a moins d'oxygène absorbé que dans le premier cas; les oxydations, par conséquent, diminuent; il se développe de la graisse dans les tissus; il se fait, par suite de cette consommation luxueuse, un véritable engraissement, et peut-être un excès d'acide urique dans le sang et les tissus. Ainsi, dans ces cas, l'uricémie est relative, en ce sens que l'acide urique ne se transforme pas en urée et s'accumule. Il reste toujours alors à expliquer la goutte des individus maigres et la goutte des pauvres, qui, il est vrai, est fort rare.

Pour éluder ces difficultés, on a imaginé une théorie qui n'a plus de rapport avec la théorie alimentaire; on admet que l'acide urique est retenu dans le sang par insuffisance de l'élimination à travers les reins (Garrod).

Il est des animaux qui se prêtent à merveille à ce genre de démonstration; ce sont les

oiseaux qui, naturellement, n'éliminent par les urines que de l'acide urique; Zalesky, en liant les uretères à un oiseau, produit une accumulation de cet acide et d'urates dans la lymphe, puis dans le sang, et finalement un dépôt uratique dans les organes périphériques.

Mais, chez le goutteux, il n'y a aucun obstacle à l'élimination de l'acide urique, du moins au début de la maladie, les reins sont parfaitement intacts; ils ne deviennent le siége de lésions atrophiques ou de dépôts d'urates qu'à une période avancée de la maladie; leur insuffisance d'action ne saurait donc être invoquée comme cause de l'accumulation de l'acide urique dans le sang.

Ainsi l'hypothèse de l'uricémie par rétention ne saurait se soutenir.

Voici une troisième théorie qui n'admet ni une rétention, ni un excès de production de l'acide urique; elle est basée sur l'insolubilité de l'acide urique dans le sang, sous l'influence de certaines conditions de régime; le régime azoté introduit dans le sang un excès d'acide phosphorique (phosphates) et d'acide sulfurique, qui s'emparent des bases alcalines, de manière à empêcher la transformation de l'acide urique qui est à peine soluble, en urate de soude soluble. Mais, en pareil cas, comment se fait le dépôt d'acide urique dans les tissus et les articulations?

On ne pourrait expliquer ainsi que la formation de la gravelle et non de la goutte. La gravelle, en effet, résulte de l'état insoluble de l'acide urique dans les urines qui sont trop concentrées pour le dissoudre; lorsque ce liquide n'est pas suffisant pour diluer l'acide urique ou les urates contenus dans les reins, il se forme des dépôts cristallins d'urates dans les reins et la vessie; c'est la gravelle urique.

Mais la gravelle urique n'est nullement synonyme de goutte. D'abord, les urines des graveleux ne contiennent pas un excès d'acide urique, mais simplement de l'acide urique cristallisé ou amorphe non dissous; puis la gravelle peut exister sans la goutte, et enfin, parmi les goutteux, il en est tout au plus un sur quatre qui soit affecté à la fois de la goutte et de la gravelle.

Ainsi les deux dernières théories sont inadmissibles; il n'existe pas de diathèse urique par rétention de l'acide urique, ni par accumulation de cet acide resté insoluble; il ne reste donc que l'uricémie d'origine externe, c'est-à-dire due à un excès de substances albumineuses; mais comme l'ingestion de ces matières protéiques entraîne une absorption plus considérable d'oxygène, qui les brûle jusqu'à les transformer en urée, il en résulte que le régime le plus nuisible est celui qui comprend non-seulement les principes azotés, mais encore une grande quantité de graisse, ou de gélatine, ou de sucre; en pareil cas, l'absorption d'oxygène étant normale, ces substances additionnelles emploient pour leur propre compte une certaine quantité d'oxygène qui devait augmenter les combustions, c'est-à-dire la formation de l'urée, en proportion des aliments et des tissus albuminoïdes. On s'explique ainsi le chiffre normal de l'urée éliminée chez les goutteux, malgré la quantité exagérée de principes azotés introduits dans l'organisme; c'est là une première fonction des aliments additionnels hydrocarburés ou gélatineux; ils empêchent les tissus organiques de s'user; ce sont des moyens d'épargne pour l'organisme; ils ont une autre fonction, c'est de favoriser ainsi la transformation des tissus ou principes albumineux en graisse.

On s'explique ainsi l'état *habituel* des goutteux; mais il y a à cette règle de nombreuses exceptions, et on ne saurait s'expliquer par l'uricémie d'origine alimentaire le développement de la goutte en général. L'uricémie acquise n'est pas absolument démontrée, et l'influence du régime n'est pas à l'abri de toute objection; qu'il nous suffise de constater la diathèse urique, sans affirmer qu'elle est exclusivement d'origine externe, sans oublier qu'il existe en pathologie des vices de nutrition, des déviations ou des exagérations du type normal; le type du genre est la *glycémie diabétique*, dont l'origine extérieure n'est pas toujours facile à démontrer; telle est la fonction uricémique qui, étant exagérée, constitue la goutte ou du moins son véritable caractère chimique et biologique; la goutte, en effet, dans les trois quarts des cas, constitue une maladie héréditaire et toujours une maladie constitutionnelle chronique avec ou sans manifestations aiguës.

Déductions thérapeutiques. — Il résulte de cette discussion que le régime alimentaire n'est

guère en jeu dans la production nouvelle des accès ; que l'oxygénation n'exerce qu'un rôle douteux, et que l'indication principale est de faciliter l'élimination de l'acide urique ou d'empêcher sa formation en excès.

Or, voici ce que fait le salicylate de soude : tout d'abord, chez les graveleux, il favorise manifestement l'élimination de l'acide urique, sans pour cela exercer une action diurétique constante ; parfois aussi, chez les goutteux non atteints de gravelle, on peut constater jusqu'à 1 $^1/_2$ à 3 grammes d'acide urique par litre d'urine.

D'une autre part, l'acide salicylique, en se transformant partiellement dans l'organisme en acide salicylurique, présente un autre avantage ; en effet, il s'annexe du glycocolle puisé dans divers organes, notamment dans le foie, peut-être dans les reins, et devient ainsi un acide copulé, qu'on appelle salicylurique ; celui-ci enlève à l'économie une certaine quantité de glycocolle, principe albuminoïde important. Sous ce rapport, l'acide salicylique ressemble de tous points à l'acide benzoïque, qui puise également du glycocolle dans les organes, et sort en grande partie par les reins sous forme d'acide conjugué, appelé acide hippurique ; or, l'acide benzoïque et les benzoates jouissent, dans le traitement de la goutte, de propriétés curatives bien établies ; le salicylate de soude leur est toutefois supérieur de tout point, car il possède, en outre, la propriété d'agir promptement sur l'élément douleur et sur les fluxions articulaires, tandis que les benzoates de soude ou de lithine ne produisent rien de semblable. Ainsi, en résumé, le salicylate de soude a des propriétés multiples : le pouvoir analgésiant, l'action décongestive ou résolutive, la propriété éliminatrice dans certains cas ; enfin, la faculté d'user en partie le glycocolle, qui constitue une substance albuminoïde des plus importantes.

Résumé d'observations de goutte aiguë. — J'ai traité 7 malades atteints de goutte aiguë. Le premier est un malade âgé de cinquante-quatre ans, qui a la goutte depuis vingt ans ; ses accès se répètent trois à quatre fois par an, et n'ont pas une durée moindre de quatre semaines ; le 15 janvier, la maladie se manifesta avec intensité dans le poignet droit, dans le genou et l'articulation tibio-tarsienne gauches ; les douleurs, la tuméfaction étaient des plus prononcées. A la suite de l'usage quotidien de 10 grammes de salicylate de soude, tous les phénomènes indiqués disparurent en trois jours, et les articulations reprirent leur souplesse.

Mêmes résultats sur un artiste célèbre âgé de soixante-quinze ans, sujet depuis trente ans à des accès ; deux jours de traitement ; disparition de tous les phénomènes fluxionnaires sans que la médication portât la moindre atteinte à la santé générale.

Chez un malade qui a des tophi nombreux aux doigts et aux genoux, la maladie procédant par attaques très-douloureuses, qui duraient habituellement plusieurs semaines, le salicylate de soude à 10 grammes fit cesser les douleurs en vingt-quatre heures ; le même remède fut continué ensuite à la dose de 5 grammes, et les tumeurs tophiques diminuèrent d'une manière très-marquée.

Chez un autre malade, que je traitais depuis longtemps par l'iodure de potassium à 3 grammes par jour, et qui depuis deux ans n'avait pas eu de succès, il survint un accès très-violent et étendu, qui céda en quatre jours sous l'influence des préparations salicyliques.

Il est inutile de citer les autres observations, elles présentent la plus parfaite analogie : cessation rapide des douleurs, puis diminution des fluxions articulaires et guérison de l'attaque en trois ou quatre jours.

Les mêmes phénomènes ont été observés sur 2 malades par un agrégé distingué de la Faculté, le docteur Bouchard.

Observations de goutte chronique. — Ces observations, au nombre de quatorze, comprennent la goutte chronique sous toutes ses formes ; 1 seul de ces malades présentait le type de la goutte asthénique indolente, localisée dans les deux poignets et les deux articulations tibio tarsiennnes ; chez ce malade, la médication réduisit au bout de quinze jours très-sensiblement le volume des jointures affectées.

Chez les 13 autres, la maladie occupait et immobilisait depuis plusieurs mois, et même chez 2 malades depuis trois ans, toutes les jointures des membres inférieurs, en y produisant des douleurs vives par le moindre mouvement ou même au repos ; ces articulations, principale-

ment des genoux, des pieds et des orteils, présentaient une tuméfaction considérable, avec rétraction des membres, empâtement de tous les tissus périarticulaires. Chez 5 de ces malades, condamnés ainsi au repos, la goutte avait envahi en même temps les poignets et les petites articulations des phalanges, de manière à empêcher la préhension des objets et l'écriture; de plus, sur 2 de ces patients on put constater une demi-ankylose de l'épaule et du coude d'un côté; enfin 10 malades sur 13 présentaient des tophi en divers points du corps, soit près, soit loin des articulations. Voilà l'état local des malades lorsque je commençai le traitement; les organes internes étaient intacts, à l'exception du cœur, que chez 2 malades je trouvai frappé d'arrythmie avec dégénérescence graisseuse et un léger œdème des pieds. Chez 2 autres je notai la gravelle urique; chez un troisième, des traces d'albumine dans les urines.

Tous ces malades, indistinctement, avaient subi les traitements les plus divers, qui sont en usage en pareil cas, et qu'il me suffit d'énumérer :

1° Les préparations de colchique sous les formes les plus variées, teinture, vins, élixirs, pilules, sirops, préparations faites soit avec les semences, soit avec les bulbes du colchique; la plupart des malades ne s'en servaient qu'au moment des recrudescences; beaucoup étaient soulagés momentanément; la plupart ne purent en continuer l'usage;

2° Le sulfate de quinine associé ou non au colchique;

3° Le café vert;

4° La tisane de frêne;

5° Les divers sels de lithine;

6° Les benzoates;

7° Les alcalins.

Je ne fais qu'indiquer les eaux minérales les plus usitées; beaucoup d'entre elles ont été mises en usage par la plupart de nos malades; je cite principalement les eaux thermales alcalines de Vichy, de Carlsbad; les eaux plus faibles, moins minéralisées, souvent plus utiles, de Plombières, Néris, Wildbad, Tœplitz; les eaux chlorurées sodiques de Bourbonne, de Wiesbaden; les sources lithinées d'Ems, de Royat; enfin, l'hydrothérapie.

Résultats du traitement. — La médication salicylique fut donc tentée dans les conditions les plus défavorables; or, voici les résultats obtenus; en même temps, j'indique les difficultés de cette médication.

Tous ces malades, qui ont été suivis depuis un à quatre mois, sans cesser un seul jour l'usage du salicylate, ont tous éprouvé dès les premières doses un soulagement aussi prompt, une disparition aussi rapide des douleurs que dans la goutte aiguë, ou que dans le rhumatisme articulaire aigu. Peu à peu, c'est-à-dire dans un espace de temps variant de six à quinze jours, les tissus périarticulaires étaient dégonflés, les mouvements devenus libres, et la plupart des malades ne conservaient plus qu'une tuméfaction peu marquée des articulations; celle-ci, à son tour, finit par céder, et il ne reste plus chez certains de ces patients de traces de gonflement.

Mais la guérison n'est pas toujours obtenue sans de sérieux inconvénients. Dans tous les cas, indistinctement, il est survenu des troubles de l'ouïe, des bourdonnements d'oreilles, des bruits incessants dans la tête, et très-souvent une surdité plus ou moins considérable, qui, ordinairement, diminue dès qu'on a pu abaisser la dose de salicylate de soude à 4 ou 5 grammes par jour.

Chez 2 malades, j'ai constaté une sorte d'ébriété avec de la faiblesse des membres et de la titubation dans la marche; ces phénomènes n'ont existé que pendant la durée du traitement actif par 8 à 10 grammes de salicylate.

Très-souvent il survient une diaphorèse abondante qui finit également par disparaître au bout de quelques jours.

Dans 1 cas, enfin, il s'est manifesté une somnolence très-pénible, qui a cédé après quelques jours de traitement.

Au résumé, les phénomènes les plus graves, et qui constituent ce qu'on pourrait appeler le salicylisme, ce sont, d'une part, la surdité et, d'une autre part, la débilitation musculaire; ces phénomènes se produisent particulièrement chez les vieillards.

Lorsqu'il existe une maladie du cœur, les bruits anormaux du cœur, et le pouls, ainsi que la tension artérielle ne subissent pas de modifications; mais, malgré ses propriétés diurétiques, le médicament n'agit pas favorablement sur l'œdème cardiaque.

A plus forte raison lorsqu'il y a une altération quelconque des reins, à l'exception de la gravelle, faut-il user de la médication avec la plus grande prudence; dès que les reins sont atrophiés, soit par la maladie, soit par l'âge, l'élimination du médicament par les urines étant entravée, il en résulte localement de l'irritation rénale caractérisée par une augmentation de l'albuminurie, d'une autre part des accidents plus intenses du salicylisme par suite de l'accumulation du médicament dans le sang.

Quant à une métastase sur le cœur ou l'estomac, il n'en a pas été question.

VI. — Gravelle; — affections rénales et vésicales

A l'occasion de la goutte, je citerai les effets de la médication salicylique dans le traitement de la gravelle urique et de ses diverses manifestations. S'agit-il de l'élément douloureux de la gravelle, c'est-à-dire de la colique néphrétique, le médicament paraît hâter la terminaison de la crise et favoriser l'expulsion du gravier dans le conduit de l'uretère. S'agit-il de la gravelle indolore, le salicylate et même l'acide salicylique sans la soude provoquent habituellement l'émission d'urines très-chargées de sable urique.

Il arrive même que chez les malades qui, depuis longtemps, n'avaient pas eu d'émission de sable, le médicament fait reparaître l'acide urique cristallisé ou amorphe dans les urines.

Ces faits sont d'autant plus probants, que je prescrivais l'usage simultané des eaux minérales pour pouvoir apprécier l'effet du remède sans aucun adjuvant.

A l'exception de la gravelle rénale, toutes les néphrites contre-indiquent formellement l'usage de ce moyen thérapeutique, qui produit des congestions hémorrhagiques et augmente l'albuminurie.

Dans les maladies de la vessie, particulièrement dans la cystite avec décomposition de l'urine, on a recommandé les injections d'acide salicylique au $^1/_{500}$ ou $^1/_{300}$. L'usage interne de 3 grammes d'acide a suffi, d'après Furbringer, chez plusieurs malades de la clinique de Heidelberg, atteints de catarrhe vésical, pour détruire l'alcalinité des urines, l'odeur fétide, le mucus et les bactéries qui y étaient en grand nombre ; mais les globules de pus persistèrent, bien que l'acidité reparût, et ces faits sont peu probants.

M. Gubler a raison de dire que l'acide salicylique est un antizymotique direct, utile contre les fermentations qui ont lieu dans les réservoirs, mais qu'il n'y a pas à y compter pour le sang. (Thèse de Hogg, p. 70.)

VII. — Névralgies

Les effets sédatifs des préparations salicyliques étant bien établis dans le traitement du rhumatisme et de la goutte, j'ai cherché à en étendre les applications au traitement des affections douloureuses en général. Voici la série d'états nerveux dans lesquels les salicylates paraissent indiqués :

Névralgie sciatique. — J'ai soumis au traitement par les salicylates 4 cas de sciatique; voici ce que j'ai observé :

Dans deux cas de sciatique déjà ancienne, la guérison fut complète en quelques jours; mais dans un troisième cas, également traité en ville, l'insuccès fut complet : il s'agissait d'une névrite sciatique datant de trois ans, qui avait résisté à toutes les médications.

Dans un quatrième cas traité à l'hôpital, l'insuccès fut également marqué : il s'agissait d'une jeune fille, qui n'a éprouvé d'ailleurs non plus qu'un soulagement passager par les cautérisations à l'aide de l'appareil de Paquelin.

Tic douloureux de la face. — Un des faits les plus probants de l'action du remède se rapporte

au tic douloureux de la face. Il s'agit d'un malade atteint de cette maladie depuis dix ans, pendant lesquels il passait habituellement plusieurs mois chaque année à l'hôpital. A l'Hôtel-Dieu, il avait été traité par M. Fauvel, et soulagé par le sulfate de quinine et le bromure. A son arrivée dans mon service, il était sous l'influence d'une crise des plus douloureuses; en vingt-quatre heures, il fut débarrassé à l'aide de 10 grammes de salicylate. Puis, comme, de son propre aveu, il cessa au bout de trois jours de suivre exactement la prescription, il éprouva une rechute; cette fois, il réclama le médicament, et fut guéri en quarante-huit heures. Après quinze jours, il quitta l'hôpital, n'ayant subi que deux ou trois jours de souffrances.

Céphalée; migraines. — J'ai vu deux malades qui ont été guéris d'une céphalée persistante, en prenant 4 à 6 grammes de salicylate de soude pendant dix jours.

Dans les migraines, j'ai constaté également des effets favorables; mais cette amélioration ne constitue pas la règle : chez deux malades sur quatre que j'ai traités ainsi, il ne s'est pas produit d'effet plus avantageux que par le sulfate de quinine associé au bromure de potassium, traitement qui réussit dans un grand nombre de cas.

VIII. — Affections douloureuses de la moelle épinière

Il s'agit ici de ces affections graves de la moelle épinière, de ces myélites supercielles, de ces scléroses des cordons postérieurs et d'autres lésions encore mal déterminées, qui s'accompagnent de douleurs vives, persistantes, suivant le trajet des nerfs sciatiques, ou de douleurs en ceinture, ou d'irradiations douloureuses vagues, non délimitées dans leur distribution anatomique.

Je parle surtout de la maladie grave qui, sous le nom d'*ataxie locomotrice*, ou de *sclérose des cordons postérieurs de la moelle,* produit cette série multiple de douleurs, d'hyperesthésie, de crampes, de contractions partielles, sans type, sans régularité, constituant les douleurs fulgurantes; il est des ataxiques qui, pendant des années, ne présentent, pour ainsi dire, que cette forme douloureuse si bien décrite par Duchenne de Boulogne; ils n'ont que peu de troubles moteurs, pas de phénomènes oculaires; la maladie est dissociée, comme Charcot l'a bien démontré.

Dans ces conditions, et quel que soit du reste le degré des troubles de la motilité, il y a des périodes d'aggravation, qu'on pourrait appeler des douleurs fulgurantes, des crises violentes qui alternent parfois avec les crises stomacales, et qui peuvent durer des mois entiers.

Il s'agit de soulager ces malheureux ataxiques de leurs cruelles souffrances; or, dans ce but, nous avons employé, le plus souvent sans succès, les moyens calmants, les sédatifs les plus énergiques, tels que les injections de morphine, le chloral en potion ou en lavement, qui produisent quelque répit, mais dont on est obligé d'augmenter la dose jusqu'à produire le morphisme, le chloralisme.

On a essayé les courants continus qui, malheureusement, ne sont pas indiqués dans la période des crises; l'hydrothérapie, qui ne donne aucun résultat favorable dans les phases douloureuses de la maladie; les eaux calmantes, comme celles de Néris, qui semblent procurer quelque bien, ainsi que je l'ai constaté; enfin, le bromure de potassium, qui débilite considérablement les malades.

Dans les circonstances perplexes, le salicylate de soude produit le plus souvent un calme immédiat. J'ai vu à l'hôpital un fait des plus probants chez une femme âgée de cinquante-quatre ans; deux cas dans ma pratique particulière; un quatrième cas avec mon distingué collègue Vidal. De son côté, M. Bouchard a bien voulu me remettre quatre observations recueillies à Bicêtre sur des ataxiques dont la maladie remontait à de longues années. — Au moment des crises douloureuses, M. Bouchard administra 10 grammes de salicylate de soude; les douleurs cessèrent le jour même ou le lendemain. Presque toujours on fut obligé, après avoir supprimé la prescription, d'y revenir pendant quelques jours, et, au bout d'un temps variant de dix à quinze jours, les douleurs avaient cessé d'une manière définitive.

Chez une ataxique que j'ai observée à l'hôpital, les douleurs disparurent au bout de deux jours; mais la malade s'étant refusée, à cause des bourdonnements d'oreilles et de surdité,

à continuer le remède, les crises reparurent, puis cédèrent définitivement lorsque la malade consentit à l'usage du médicament.

Dans les deux cas que j'observai dans ma pratique, les douleurs vives s'atténuèrent rapidement. Il en fut de même chez un ataxique, pour lequel M. Vidal voulut bien demander mon avis; les douleurs disparurent immédiatement, mais il resta des crampes non douloureuses dans les pieds au moment de la marche.

Outre les ataxiques, j'ai eu l'occasion de traiter trois malades atteints de myélite avec paraplégie incomplète et douleurs d'irradiation dans les membres inférieurs. Je parvins à faire cesser les douleurs; mais il m'a semblé que le médicament augmentait la faiblesse musculaire, et je discontinuai l'usage du médicament dès que les sensations douloureuses vinrent à cesser.

IX. — Douleurs viscérales

Au point de vue des affections de l'estomac et des intestins, je n'ai jamais observé de résultats notables; je ne citerai pour terminer qu'un cas de colique hépathique, qui cessa en deux heures sous l'influence de la médication salicylique.

RÉSUMÉ THÉRAPEUTIQUE (1)

1° Comme médicament antizymotique externe, l'acide salicylique a une action incontestable, mais qui ne dépasse pas celle de l'acide phénique, et n'a d'autre avantage que d'être dépourvu d'odeur. Comme antiseptique interne, l'acide salicylique ne présente aucun effet appréciable, ni dans les affections purulentes, ni dans les maladies contagieuses et parasitaires, comme la diphthérie, le muguet, ni dans les gangrènes, ni enfin dans les diabètes, où l'on fait intervenir, à tort ou à raison, l'action d'un ferment.

2° Comme médicament antipyrétique, le salicylate et l'acide salicylique jouissent de propriétés transitoires et douteuses, même lorsqu'il s'agit de fièvres spécifiques, miasmatiques, virulentes, etc.; ainsi, il n'a pas de supériorité marquée sur le sulfate de quinine; le salicylate de quinine lui-même ne saurait encore prendre un rang définitif dans la thérapeutique des fièvres palustres. Impuissant dans la curation de la variole, le salicylate de soude n'a pas fait ses preuves dans le traitement de la fièvre typhoïde; son pouvoir fébrifuge est des plus limités.

3° C'est dans le rhumatisme articulaire aigu qu'on observe les effets les plus sûrs, les plus prompts, si bien qu'on peut affirmer, presque à coup sûr, la guérison du rhumatisme aigu, fébrile ou apyrétique, dans l'espace de deux à quatre jours : 51 cas en font foi.

4° Dans le rhumatisme chronique simple, les essais que j'ai institués sont des plus satisfaisants; il en est de même dans les crises aiguës qui se manifestent de temps à autre, soit dans le rhumatisme simple, soit même dans l'arthrite noueuse; les attaques douloureuses cessent aussi vite que dans le rhumatisme aigu. Il y a plus, les engorgements articulaires diminuent considérablement, et les mouvements peuvent devenir libres, même après des années de douleurs, de rigidité et d'immobilité, à condition que les lésions osseuses ne soient pas trop profondes, trop avancées (douze observations de rhumatisme chronique guéri ou amélioré).

5° Mais c'est dans la goutte aiguë et chronique que les résultats sont le plus remarquables. Dès mes premières expériences, je fus frappé de la promptitude avec laquelle les accès aigus les plus douloureux furent enrayés; dans l'espace de deux à trois jours, les douleurs, la fluxion articulaire, la rougeur de la peau, la sensibilité au toucher, tout avait disparu.

---

(1) L'acide salicylique et le salicylate de soude se trouvent chez le docteur Quesneville, qui en garantit la pureté, rue de Buci, 12. — Prix du flacon de 100 grammes : 6 francs, et de 50 grammes : 3 francs; le prix des deux produits est le même. — Un extrait de ce Mémoire accompagne chaque flacon. Dr Q.

La goutte chronique ne se prête pas moins bien aux applications de la médication salicylique. Par cette méthode de traitement continué, même à doses modérées, les malades sont absolument à l'abri de tout accès aigu.

D'une autre part, les engorgements chroniques périarticulaires disparaissent avec facilité; les tophi des articulations diminuent et cessent de s'enflammer; en un mot, la guérison peut être complète, sans qu'il se produise aucune métastase sur le cœur, l'estomac, les organes respiratoires ou le cerveau. Il ne m'a pas été donné une seule fois, dans les 21 cas que j'ai pu suivre, de constater la moindre rétrocession de la goutte vers les organes internes.

Il n'y a eu d'autre inconvénient que le développement des troubles de l'ouïe, et parfois d'un certain degré de faiblesse ou de narcotisme; ces deux derniers phénomènes disparaissent dès qu'on diminue la dose : les perturbations de l'audition sont bien plus persistantes.

Parmi les affections qui sont souvent de nature goutteuse, il faut citer la gravelle, qui se modifie très-favorablement ou plutôt s'élimine plus facilement à l'aide du salicylate de soude, qui a, en outre, l'avantage de calmer les douleurs néphrétiques.

6° La médication salicylique a paru modifier avantageusement certaines névralgies faciales; mais cette action n'est pas définitivement établie : il en est de même pour le traitement de la sciatique par ce moyen.

7° Dans les maladies douloureuses de la moelle épinière, le salicylate de soude produit les effets calmants les plus nettement appréciables; mais, par la continuité du traitement, il peut en résulter un certain degré de faiblesse.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 18 juin. — Sur la notation de Berzelius; par M. Berthelot (voir cette Note plus haut).

— Quelques observations sur le mécanisme des réactions chimiques; par M. Berthelot.

— De l'ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans les organes aériens de quelques *Primula;* par M. A. Trécul.

— Sur la forme cristalline et les propriétés optiques du protoiodure de mercure, Hg^2I; par M. Des Cloizeaux. — Ces cristaux obtenus par M. Yvon sont composés de $Hg = 61.16$ et $I = 38.83$, ils sont d'un jaune clair et se présentent généralement sous la forme de lames minces, appartenant au *système quadratique.* Les cristaux se clivent assez facilement parallèlement à leur base, et, à travers des lames de clivage suffisamment transparentes, on voit qu'elles possèdent une double réfraction énergique à un axe *positif.* La mesure de leurs angles m'a d'ailleurs fourni des nombres à peu près identiques à ceux qui sont admis pour le *calomel* ou protochlorure de mercure, en sorte que les deux sels offrent l'isomorphisme géométrique et optique le plus complet. Ce qui est digne de remarque, c'est qu'ils sont aussi géométriquement isomorphes du *biiodure rouge de mercure* HgI, puisque leurs incidences ne diffèrent de celles de ce dernier corps que de 1 à 2 degrés, tandis qu'il y a opposition dans le signe de leur double réfraction, le biiodure rouge de mercure étant, comme je l'ai fait voir depuis longtemps, à un axe *négatif.* Suit un tableau comparatif des principales incidences de ces trois sels. Nous trouvons ici, ajoute M. Descloizeaux, dans le protoiodure et dans le biiodure de mercure, un nouvel exemple d'isomorphisme imparfait entre deux sels de formules chimiques différentes; seulement l'imperfection de cet isomorphisme est réduite à son minimum, puisqu'une double réfraction uniaxe, tantôt positive, tantôt négative, se rencontre quelquefois aux deux extrémités d'un même cristal (apophyllite) ou dans des lames prises sur divers échantillons d'une même espèce minérale (pennine, eudialyte et encoxite, etc.).

— M. Berthelot ajoute les remarques suivantes sur l'isomorphisme, à l'occasion de la communication de M. Des Cloizeaux.

M. Berthelot fait remarquer le grand intérêt qui s'attache aux rapprochements découverts par M. Des Cloizeaux entre la forme cristalline des deux iodures de mercure. On savait déjà que la forme du protochlorure de mercure était sensiblement la même que celle du biiodure; mais il est extrêmement important de voir ce rapprochement étendu aux deux combinaisons que le métal forme avec un même élement : elles sont géométriquement isomorphes. Ces rapprochements sont du même ordre que ceux qui ont fait admettre l'isomorphisme entre une multitude de corps. Tout en s'associant pleinement aux réserves de son savant confrère, M. Berthelot demande la permission d'insister sur les incertitudes qui résultent de ces observations, relativement à l'emploi de l'isomorphisme comme méthode propre à déterminer le nombre des atomes contenus dans un composé, et par suite la valeur absolue des poids atomiques. En effet, ce nombre ne saurait être le même dans les deux iodures de mercure, quelle que soit la notation adoptée pour les poids atomiques. On pourrait en rapprocher encore le cyanure de mercure, qui se ramène à une forme cristallographique très-voisine, malgré l'inégalité du nombre des atomes élémentaires. Ce sont des faits analogues, qui avaient déjà fait admettre à Scherer l'isomorphisme de deux atomes d'un corps réputé monoatomique avec un seul atome d'un corps réputé diatomique : on sait, par exemple, que le manganate de baryte est isomorphe avec le sulfate de soude anhydre (MnO^4Ba et SO^4Na^2, en atomes).

En général, l'isomorphisme ne présente une signification précise et une pleine certitude que si on le restreint à la comparaison des séries de sels et de composés analogues : c'est dans cet ordre de relations que la découverte de Mitscherlich se manifeste avec tout son éclat. Mais il est périlleux de vouloir étendre aux corps simples qui figurent dans un composé les caractères qui appartiennent au composé lui-même. Les manganates sont isomorphes avec les sulfates; les permanganates avec les perchlorates : en conclura-t-on que le manganèse libre doit être isomorphe à la fois avec le soufre libre (élément réputé diatomique) et avec le chlore libre (élément réputé monoatomique), dans les deux cas à atomes égaux? Le carbonate de chaux est isodimorphe avec l'azotate de potasse : en conclura-t-on l'isomorphisme du carbone avec l'azote, et celui du calcium avec le potassium, toujours à atomes égaux?

L'arsenic, l'antimoine, le tellure, pris à l'état métallique, sont des corps isomorphes, bien qu'ils appartiennent à des familles différentes : en conclura-t-on réciproquement que les arsénites et les tellurates doivent être également isomorphes? Ce serait-là tomber dans la même erreur que les chimistes partisans de l'atomicité des éléments, lorsque, par un artifice de notation qu'ils ont fini par prendre pour une réalité objective, ils transportent aux éléments libres des propriétés appartenant seulement à leurs combinaisons.

— Réponse aux observations de M. Mouchez (suite); par M. Yvon-Villarceau.

— Sur l'ouvrage de M. Yvon-Villarceau; par M. Mouchez. En réponse à la réplique de l'auteur, *la Nouvelle navigation*, M. Mouchez lit l'opinion des professeurs et officiers de l'École navale, recueillie et approuvée par un professeur de cette École, dont il publie la lettre dans le *Compte-rendu*. Or, cette lettre est en complet accord avec la critique qu'il avait cru pouvoir faire. — Bien entendu que M. Yvon-Villarceau répondra à son tour, dans la prochaine séance, par l'opinion favorable d'autres savants français et étrangers.

— Réponse à la Note de M. Naudin; par M. Favé. Comme M. Roudaire doit répondre lui-même à M. Naudin, nous publierons la réponse de ce dernier.

— Suite du Mémoire de M. Sylvester sur les covariants.

— Sur l'état actuel de l'atmosphère solaire; par le P. Secchi.

— Sur les électro-aimants à rondelles de fer; par M. Th. Du Moncel.

— Sur l'emploi des sulfocarbonates et du sulfure de carbone dans le traitement de la vigne; par M. H. Marès, délégué de l'Académie. Lettre à l'illustre ami M. Dumas.

« Les sulfocarbonates, dont l'action sur la vigne en végétation ne présente aucun inconvénient, sont l'agent le mieux approprié à ces applications successives, en tout temps, dans les profondeurs du sol, et je ne doute pas de leur efficacité définitive pour défendre la vigne contre le phylloxera. Ils agissent mieux que le sulfure de carbone, à cause de la lenteur et de la durée de leur action, qui suffit à détruire l'insecte sans éprouver la vigne.

Le sulfure de carbone est employé à Launac sur une grande échelle, à côté du sulfocarbonate. Jusqu'à présent il y produit, ainsi qu'à Lapaille et à las Sorès, des résultats moins

satisfaisants. Je l'ai employé d'abord, selon les instructions publiées par la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée, à la dose de 20 grammes par mètre carré; reconnaissant qu'il provoque alors la mort d'un grand nombre de pieds, surtout si les trous ne sont pas placés à plus de 30 centimètres des ceps, j'ai diminué la dose jusqu'à 10 et même jusqu'à 6 grammes par mètre carré, employés en trois et même deux trous par cep, occupant $2^{m}.25$ de surface. Même à ces doses minimes, on observe, à chaque application, un temps d'arrêt et une dépression dans la végétation, ensuite un jaunissement qui dure une huitaine de jours; et, enfin, quinze jours environ après l'emploi, on remarque un mouvement de reprise. Beaucoup de ceps meurent et se dessèchent après le traitement au sulfure de carbone, si l'on a rapproché les trous à 30 centimètres de leur pied.

Avec les chaleurs, rien n'est plus dangereux que l'emploi du sulfure de carbone, même à faible dose, si les trous ne sont suffisamment éloignés et assez profonds. On en obtient au contraire des résultats meilleurs en l'appliquant par faibles quantités et en s'éloignant des ceps. Ainsi je continue son application à raison de deux trous par cep et de 7 grammes par trou, sur des vignes dont les pieds sont espacés en tous sens à $1^{m}.50$. Les trous sont placés à 75 centimètres des ceps. Après deux applications, j'observe une reprise marquée; mais, à côté, les rangées traitées au sulfocarbonate sont bien plus belles jusqu'à présent. A Lapaille, l'emploi du sulfure de carbone est satisfaisant.

Le mélange d'huiles et de goudron avec le sulfure de carbone n'a pas modifié les effets de ce dernier. Les parcelles qui ont été traitées à Launac par ce mélange, et à raison de 20 grammes seulement par cep ($2^{m}.25$ de surface), présentent de nombreux cas de dessiccation et de mort.

Je continue donc à employer du sulfure de carbone, mais seulement à de très-petites doses et avec beaucoup de précautions. Pendant les chaleurs et à partir de la deuxième quinzaine de mai, l'emploi du sulfocarbonate de potassium doit être préféré, si l'on veut éviter les accidents et les pertes auxquelles peut donner lieu le maniement du sulfure de carbone dans une foule de terrains de contexture peu régulière. »

M. Marès est, on le voit, très-perplexe. Il voudrait bien employer le sulfure de carbone, mais alors que deviendraient les sulfocarbonates de l'illustre ami?

Et puis la potasse que contiennent les sulfocarbonates est un engrais qui fait du bien à la vigne, et son action ne peut que lui être favorable. Va donc pour les sulfocarbonates, cependant le sulfure de carbone à la préférence des paysans : comment faire alors? Les recommander tous les deux et à tour de rôle.

— Sur une affection momentanée de la vue ; par M. Isid. Pierre.

— Suite du Mémoire d'analyse mathématique de M. C.-A. Bjerknes.

— Sur les éruptions métalliques solaires observées à Palerme depuis 1871 jusqu'en avril 1877; par M. Tacchini.

— Action réductrice du phosphore sur le sulfate de cuivre. Phosphures de cuivre; par M. Sidot. — On sait qu'en faisant réagir le phosphore sur certains sels métalliques, le phosphore s'empare d'une portion du métal pour former un phosphure métallique, et met l'autre portion en liberté.

Dans cette réaction, l'eau est décomposée, il se forme du cuivre métallique et du phosphure de cuivre, de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, qui restent dans la liqueur.

Pour préparer de grandes quantités de phosphure noir amorphe, on fait réagir le phosphore à chaud sur le sulfate de cuivre en dissolution concentrée. Dans une grande capsule de porcelaine ou dans une marmite émaillée, on met du sulfate de cuivre et du phosphore, on fait bouillir pendant une heure environ en remuant souvent avec une spatule en bois. S'il y a décoloration, c'est que le phosphore est en excès : alors on décante le liquide et on le remplace par une nouvelle dissolution de sel de cuivre, ou bien on ajoute des cristaux de sulfate de cuivre dans la liqueur bouillante, jusqu'à ce que celle-ci ne se décolore plus. L'opération terminée, on décante et on lave à grande eau jusqu'à ce que l'eau ne soit plus acide. On jette le tout sur une toile. On sèche sur un feu très-doux en agitant sans cesse avec une spatule.

On peut obtenir par ce procédé plusieurs kilogrammes de phosphure noir en quelques

heures. Quand l'opération est bien conduite, le phosphure est noir; il ne doit pas être noir verdâtre, comme cela arrive quelquefois.

Le phosphure noir fondu à cela de précieux, c'est que sous cette forme il permet d'incorporer aux différents métaux des quantités connues et invariables de phosphore.

L'auteur a encore obtenu un autre phosphure de cuivre cristallisé, qu'il nomme *phosphure-type*.

En chauffant dans un creuset un mélange intime de phosphate acide de chaux, d'oxyde de cuivre et de charbon, à une température toujours voisine de la fusion, on obtient un culot métallique à peine fondu et dont la surface est recouverte de très-beaux cristaux parfaitement déterminés.

— Recherches chimiques sur le carbonate de plomb cristallisé, formé sur des objets trouvés à Pompéi; par M. S. DE LUCA.

— Observations sur quelques xanthates. Séparation du cobalt et du nickel; par M. T.-L. PHIPSON. — Les réactions du xanthate de potasse pur, soit en dissolution récente dans l'eau, soit dans l'alcool, peuvent devenir d'une certaine utilité dans l'analyse chimique.

Dans les sels de cuivre, même très-acides, le xanthate de potasse forme un précipité jaune orangé brillant, dans les sels de nickel, un précipité brun chocolat, très-soluble dans l'ammoniaque, dans les sels de cobalt, un précipité vert presque insoluble dans l'ammoniaque; ce qui donne une méthode facile et rapide pour séparer ces deux métaux. Avec les sels de zinc, le xanthate de potasse forme un beau précipité blanc, d'un grand éclat, instantanément soluble dans l'ammoniaque.

Cette Note de M. Phipson est, on le voit, intéressante.

— Recherches sur le tétrachlorure de carbone et sur son emploi comme anesthésique; par M. CH. MOREL. — Après avoir fait ressortir la stabilité de ce produit dans l'organisme et avoir reconnu comme anesthésique sa supériorité sur le chloroforme, l'auteur s'est appliqué à trouver un procédé qui lui permît de le procurer pur et à bas prix. Voici celui qu'il propose :

« Dans un litre de sulfure de carbone, ajoutez environ 0gr.50 d'iode et faites passer un courant de gaz chlore, jusqu'à ce que le liquide n'augmente plus de volume. Le procédé que j'indique ici m'a donné de meilleurs résultats que celui de MM. Müller et Crumps, quoiqu'il n'en soit qu'une modification.

Cette modification consiste à ne pas décomposer par l'eau aussitôt que l'on a ajouté le soufre, car alors il est très-difficile de séparer le chlorure de carbone de cette grande quantité de soufre; tandis que, si l'on distille immédiatement après avoir ramené le bichlorure de soufre à l'état de protochlorure, on peut alors décomposer par l'eau et la séparation du chlorure de carbone se fait facilement.

Le sulfure de carbone donne du chlorure de carbone et du bichlorure de soufre. On ajoute alors du soufre pour ramener le bichlorure de soufre à l'état de protochlorure et l'on distille au bain-marie, ce qui donne tout le chlorure de carbone avec quelques traces de chlorure de soufre. En agitant le tout avec de l'eau, on décompose le chlorure de soufre; on sépare le chlorure de carbone que l'on a soin d'agiter avec une solution de potasse; finalement, après l'avoir séparé avec un entonnoir à robinet, on le dessèche sur du chlorure de calcium et l'on distille au bain-marie. Cette fois le tétrachlorure de carbone pur distille entre 78 et 80 degrés. »

— Observation d'un bolide à Clermont-Ferrand, le 14 juin 1877; par M. GRUEY.

— M. J. VINOT adresse une Note sur un halo solaire, dont le commencement a été observé à Lavelanet (Ariége), par M. Joly, à huit heures du matin, et à Genève, par M. David, à neuf heures trente du matin, le 17 mai dernier.

— Sur une méthode générale de synthèse d'hydrocarbures d'acétones, etc. (Deuxième Note.); par MM. C. FRIEDEL et J.-M. CRAFTS. — Dans une précédente communication (1), nous avons montré que les chlorures, bromures et iodures des radicaux alcooliques réagissent sur

(1) Voir notre dernier numéro, p. 736. — Corriger, p. 736, ligne 20, *au lieu de :* l'acide chlorique, *lire :* l'acide chlorhydrique.

la benzine en présence des chlorure, bromure et iodure d'aluminium, et fournissent des dérivés que l'on peut considérer comme de la benzine, dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques.

La même réaction se produit quand aux dérivés des alcools de la série grasse, on substitue ceux de la série aromatique. Le chlorure de benzyle, par exemple, réagit avec facilité sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, et fournit la benzylphényle ou *diphénylméthane*, corps ayant une odeur agréable de fruit et bouillant vers 260 degrés.

$$C^6H^6 + C^6H^5.CH^2Cl = HCl + C^6H^5.CH^2.C^6H^5$$

Le produit a été analysé et son identité a été constatée, en outre, par la propriété qu'il a montrée, étant à l'état de surfusion, de cristalliser, quand on y a indroduit une parcelle de diphénylméthane cristallisé, préparé par la méthode ordinaire.

Pour nous assurer que la réaction s'opère de même avec les chlorures renfermant plus d'un atome de chlore, nous avons mélangé du chloroforme avec de la benzine, d'une part, et du tétrachlorure de carbone et de la benzine, de l'autre. En ajoutant du chlorure d'aluminium, nous avons vu l'acide chlorhydrique se dégager avec une régularité parfaite. En distillant les produits après les avoir traités par l'eau, on sépare la benzine non attaquée, et des hydrocarbures bouillant à une température très-élevée. Le chloroforme et le tétrachlorure de carbone ont entièrement disparu.

Les chlorures oxygénés, tels que les chlorures d'acides se comportent d'une façon toute pareille. En mélangeant du chlorure de benzoyle avec un excès de benzine et ajoutant du chlorure d'aluminium par petites portions, nous avons vu se dégager de l'acide chlorhydrique, et l'odeur du chlorure de benzoyle a bientôt disparu pour faire place à une autre plus agréable. Nous avons obtenu ainsi la *benzophénone*. Avec le chlorure d'acétyle et la benzine, on a obtenu de même, quoique moins abondamment, le *méthylbenzoyle*. L'action du chlorure de phtalyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, nous a donné deux produits, dont l'un est l'acétone *phtalophénique* ou *phtalophénone*. $C^6H^4(COC^6H^5)^2$, qui fond à 105 degrés, bout à 320 degrés, sous la pression de 40 millimètres de mercure, et distille sans décomposition au-dessus de 360 degrés à la pression ordinaire. Il est soluble dans l'alcool chaud et cristallise en lamelles nacrées.

Le deuxième est identique ou isomérique avec l'anthraquinone; il est beaucoup moins soluble dans l'alcool chaud que le précédent. Il cristallise de l'alcool en fines aiguilles et se sublime également en aiguilles cristallisées ressemblant à celles de l'anthraquinone. Son point de fusion a été trouvé à 280-281 degrés. Celui de l'anthraquinone est à 273 degrés; mais cette différence n'est peut-être pas suffisante pour établir une isomérie. Des recherches plus complètes seront faites sur ce point.

Il résulte de ces faits que les atomes de chlore des chlorures, des radicaux alcooliques et acides se remplacent facilement par des radicaux hydrocarbonés et particulièrement par le phényle.

Il n'en est pas de même, au moins, dans des conditions analogues du chlore combiné au radical phényle : la benzine chlorée, mélangée avec la benzine et le chlorure d'aluminium, peut être chauffée pendant longtemps jusqu'à 200 degrés, sans donner un dégagement d'acide chlorhydrique à l'ouverture des tubes.

Nous avons tenté d'obtenir directement des acides ou des éthers, par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et d'éther chloroxycarbonique. Il semblait que l'on pourrait préparer ainsi, soit l'acide benzoïque, soit, par une substitution complète des atomes d'hydrogène de la benzine, l'acide mellique, ou au moins l'un des acides des intermédiaires. Il n'en a rien été; il se produit bien, lorsqu'on ajoute le chlorure d'aluminium au mélange, un vif dégagement gazeux; mais ce gaz est formé principalement d'acide carbonique. Le produit ne renferme aucun acide organique, mais bien des hydrocarbures bouillant à la température d'ébullition de l'éthylbenzine et de la diéthylbenzine.

Les exemples que nous venons de citer suffisent, pensons-nous, pour montrer la généralité de la méthode nouvelle, et pour fixer en même temps ses limites.

Séance du 25 juin. — Sur la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques dans l'état gazeux : acides anhydres et eau ; par M. Berthelot.

— Sur l'équivalent des composés organiques ; par M. Berthelot (voir l'article plus loin).

— Sur une nouvelle anthophyllite de Bamle, en Norwége ; par M. Des Cloizeaux.

— Réponse aux observations de M. Mouchez ; par M. Yvon-Villarceau. — Dans cette réponse, M. Villarceau reproduit les éloges que plusieurs étrangers ont publiés sur son ouvrage, en opposition au blâme des professeurs de l'École navale, dont a parlé M. Mouchez, et termine ainsi :

« Je prie l'Académie de me pardonner la longueur de cette discussion, et j'espère qu'elle reconnaîtra qu'aucune des attaques dirigées par M. Mouchez, contre l'auteur de *Nouvelle navigation* et les méthodes astronomiques et chronométriques exposées dans notre ouvrage, ne reposait sur le moindre fondement : c'est ce que je pense avoir démontré. »

— Sur un appareil obturateur-inflammateur central, pouvant s'adapter à toutes les cartouches ; par M. E. Cosson.

— L'Académie procède à la nomination d'un associé étranger, en remplacement de feu M. Ehrenberg.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 46,

Sa Majesté don Pedro d'Alcantara obtient	39 suffrages.
M. Van Beneden	1 —

Il y a 6 bulletins blancs. — Pourquoi ?

Sa Majesté ayant obtenu la majorité des suffrages, son élection sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— Sur l'état des vignes de Mezel, près Clermont-Ferrand, d'après un rapport de M. Truchot. Note de M. Aubergier. — Ce rapport est favorable à l'emploi seul des sulfocarbonates. Les vignes, en général, sont en bon état, et le phylloxera n'a pas reparu.

— Anthogénésie chez les pucerons souterrains des graminées ; par M. Lichtenstein.

— M. A. Dien adresse à l'Académie, par l'entremise de M. Jamin, un Mémoire sur un moyen d'éviter la résonnance de la septième mineure harmonique de la fondamentale dans la série des cordes graves du piano.

— Mémoire d'analyse mathématique de M. C.-A. Bjerknes.

— Nouvelle méthode pour l'élimination des fonctions arbitraires ; par M. R. Minich.

— Sur une tache solaire observée pendant le mois de juin 1877 ; par M. Tacchini.

— Sur un verre de phosphate de chaux ; par M. Sidot. — Dans un travail récent sur les phosphures de cuivre cristallisés, j'ai remarqué que le phosphate acide de chaux pouvait se transformer sous l'influence de la chaleur en une matière entièrement cristallisée.

Cette matière que j'appelle *pyrophosphate de chaux*, soumise à une température plus élevée, passe à l'état vitreux le plus parfait en abandonnant une partie de ses éléments, pour descendre probablement à l'état de phosphate tribasique de chaux $3CaO,PhO^5$. J'aurai d'ailleurs l'occasion plus tard de donner la composition de ces deux phosphates cristallisé et vitreux.

Pour préparer le verre de phosphate de chaux, j'ai chauffé le phosphate acide dans une capsule de fer émaillée, afin de l'amener à l'état pâteux. Arrivé à cet état, on change de vase, on coule la matière dans une marmite bien propre et on la porte au rouge sombre en l'agitant avec une spatule en fer, pour éviter le boursouflement qui entraînerait le tout au dehors. On maintient cette température jusqu'à ce que toute la masse soit devenue vitreuse et transparente. Arrivé à cette période, on la met dans un creuset, afin de pouvoir élever davantage la température et la porter lentement au rouge blanc. On maintient cette température environ deux heures, en agitant avec une baguette en fer pendant la première heure, pour faciliter le départ des éléments volatils et rendre toute la masse plus homogène. Puis on la laisse reposer une heure, on la coule ensuite soit sur un disque métallique chaud, soit dans un mortier également en métal qu'il faut couvrir aussitôt la coulée du verre opérée, afin d'éviter un refroidissement trop brusque. Si ces précautions ne sont pas prises, le verre, en se refroidissant, éclate en plusieurs morceaux, absolument comme le ferait le verre ordinaire

refroidi dans les mêmes conditions. J'ai pu néanmoins couler des glaces de 40 centimètres de diamètre sur 6 millimètres d'épaisseur.

J'ai pu également couler ce verre dans des capsules en platine, ce qui m'a permis de l'obtenir en masse assez volumineuse et d'une très-grande limpidité. Cette matière est d'une transparence parfaite : c'est un véritable verre; rien ne ressemble plus au verre ordinaire que le verre de phosphate de chaux.

Il est très-réfringent : son indice de réfraction est représenté par 1.523, celui du crown-glass étant de 1.525. La densité du verre de phosphore est 2.6. Il se laisse travailler comme le verre ordinaire, ce qui m'a permis d'en faire divers objets, tels que lentilles, prismes, verres à lunettes et brillants, pouvant être comparés aux brillants strass. M. Vincelet, opticien, s'est empressé de me monter un binocle avec ce verre particulier; et M. Benoît, lapidaire, a bien voulu m'en tailler sous différentes formes, comme on peut le voir par la collection de ces divers objets que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie.

Le verre de phosphate de chaux ne dissout pas tous les oxydes métalliques comme le fait le verre ordinaire, mais il dissout très-bien les oxydes de cobalt et de chrome. C'est avec ces oxydes que j'ai pu imiter les saphirs et les péridots. Les saphirs phosphatés ont sur les saphirs strass et naturels l'avantage de donner des feux rouge violet, soit au soleil, soit la nuit à la lumière du gaz.

Ce verre ne paraît pas être attaqué à froid par les acides, mais il l'est par les acides bouillants, ainsi que par la potasse. Il n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique. Cette propriété peut le rendre précieux dans l'emploi des verres à lunettes, pour les ouvriers qui sont exposés à ces vapeurs et qui sont obligés de travailler dans l'art si répandu aujourd'hui de la gravure sur verre. Il peut également servir à émailler d'une manière très-uniforme les creusets en terre et la porcelaine dégourdie.

— Sur la dissociation des carbures au moyen du fil de palladium et sur le rapprochement de ces faits avec les actions de présence ou phénomènes catalytiques. Note de M. J. Coquillion, présentée par M. Daubrée.

D'après l'auteur, le palladium métallique possède la propriété de dissocier les carbures d'hydrogène, mais il se dissocie à son tour et, au bout d'un certain temps, ses molécules ne sont plus adhérentes, il devient cassant; en l'observant à la loupe, sa surface est rugueuse, il ressemble à du coke : c'est pour la même raison que, lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sur des fils de fer ou de cuivre, il y a dissociation des deux côtés.

— Sur le dosage de la potasse; par M. Ad. Carnot. — C'est une modification à son procédé par les hyposulfites doubles de bismuth et d'alcalis ou de terres alcalines.

— Sur le fer nickelé de Sainte-Catherine, au Brésil. Extrait d'une lettre de M. Guignet à M. Daubrée. — Le gisement de fer nickelé de Sainte-Catherine est maintenant épuisé : c'était bien une météorite, dont le poids total n'était pas inférieur à 25,000 kilogrammes; ce fait est aujourd'hui affirmé par M. Ch. Hartt, qui a visité le gisement.

Les dernières portions étaient très-pauvres en nickel; quelques fragments n'en contenaient pas. Le cobalt paraît aussi y avoir été très-inégalement réparti. Je vous adresse deux petits échantillons que j'ai choisis, l'un dans les parties riches, l'autre dans les parties pauvres.

La météorite a été trouvée à $0^m.40$ de profondeur sous une couche de fragments de granite à gros grains. Les parties ferrugineuses pauvres en nickel étaient à l'extérieur, de sorte qu'à l'origine ce gisement paraissait s'enrichir avec la profondeur. Quelques parties présentaient une courbure sphérique; d'autres des soufflures et même des cavités profondes, comme celles qui résulteraient du passage de gaz.

M. Daubrée, après avoir donné des détails sur la composition des échantillons qu'il a reçus en diverses fois de M. Guignet, ajoute au sujet de cette météorite monstrueuse :

« Par son poids, le fer nickelé de Sainte-Catherine occupe l'un des premiers rangs parmi les masses de fer météorique connues. En laissant de côté le gros bloc d'Ovifak, au Groënland, dont l'origine n'est pas encore fixée avec certitude, du poids d'environ 20,000 kilogrammes, je rappellerai celle de Durango (Mexique), trouvée en 1805, aussi du poids de 20,000 kilogrammes; celle trouvée également au Brésil, en 1784, à Bemdego, qui pesait 9600 kilogrammes.

D'après ce que l'on a constaté ailleurs, notamment au Chili, dans le désert d'Atacama, on peut supposer que la grosse masse découverte récemment à San-Francisco, dans la province de Sainte-Catherine, n'est pas unique ; qu'elle a des satellites, qui peuvent même en être assez éloignés, et qu'il sera intéressant d'y rechercher. »

— Description de plusieurs minéraux. Note de M. F. Pisani, présentée par M. Des Cloizeaux. — Ces minéraux, dont M. F. Pisani donne les analyses, sont : le triphane du Brésil, — l'anthophyllite de Bamle, en Norwège, — la tephroïte de Langban, en Suède, et la pharmacosidérite de la mine de la Garonne.

— Réponse aux objections élevées par M. Naudin contre le projet de mer intérieure d'Algérie; par M. Roudaire. — « Je pourrais me borner à renvoyer M. Naudin au rapport si concluant de M. le général Favé, mais je dois faire remarquer ce qu'il y a de spécieux dans une objection qui consiste à traiter d'hypothèses, *a priori* et sans discussion, des prévisions fondées sur l'observation et le calcul.

D'après les observations précises faites aux lacs amers, placés dans les mêmes conditions climatériques que les chotts, la hauteur de la couche évaporée en vingt-quatre heures est, en moyenne, de $0^m.003$. En multipliant ce chiffre par la surface de la mer intérieure, on reconnaît qu'elle perdrait chaque jour 39 millions de mètres cubes d'eau par suite de l'évaporation. Est-ce là une hypothèse ?

Examinons maintenant l'objection que M. Naudin considère comme la plus grave. Elle peut se résumer ainsi : le périmètre de la nouvelle mer ne sera qu'une plage basse, alternativement noyée dans la saison des pluies et laissée à sec pendant l'été. On aurait ainsi créé un immense foyer pestilentiel.

La carte du nivellement montre que le bassin inondable est limité par des pentes beaucoup plus accentuées que ne le croit M. Naudin. En beaucoup de points il y aura 20 et même 30 mètres de tirant d'eau très-près du littoral. La plage la plus basse se trouvera au nord du chott Mel-Rir et sera absolument analogue à celle de Sfax. Quoi qu'il en soit, en vertu des lois de la physique, l'équilibre tendra constamment à s'établir entre le niveau de la Méditerranée et celui de la mer intérieure. Si l'évaporation est plus active en été, si elle est portée de $0^m.003$ à $0^m.006$, il en résultera un accroissement de vitesse dans le courant venant du golfe de Gabès, sans que l'on puisse admettre que la baisse de niveau produite atteigne jamais la différence entre les deux chiffres, c'est-à-dire $0^m.003$.

Mais, loin de devenir un foyer pestilentiel, la mer intérieure recouvrira des bas-fonds dont l'influence est des plus funestes. Au nord du chott Mel-Rir, l'Oued-Djeddi et l'Oued-el-Arab s'épanouissent en larges deltas et répandent leurs eaux dans des marécages appelés *farfaria*, dont la superficie est de 1000 kilomètres carrés environ. Inabordable en hiver, cette vaste région, couverte de joncs et de roseaux gigantesques, se dessèche en été et devient un redoutable foyer de pestilence. Dès le mois de mars, les nomades en fuient les abords. Le nivellement a prouvé qu'elle est à une vingtaine de mètres au-dessous du niveau de la mer. Elle sera donc enfouie sous une couche profonde d'eaux vives.

— De la recherche des acides libres du suc gastrique; par M. Ch. Richet. — L'auteur a étudié le suc gastrique humain par une méthode nouvelle. Cette méthode consiste à agiter le suc gastrique avec l'éther. L'éther et le suc gastrique se partagent les acides libres dans une certaine proportion, et, selon ce rapport, on peut déterminer la nature de l'acide. Nous ne pouvons donner ici que les conclusions de l'auteur.

Conclusions. — 1° L'étude du suc gastrique, par l'agitation avec l'éther et le titrage des deux acidités, donne le rapport approché entre les acides organiques (lactique et analogues) et les acides insolubles dans l'éther (minéraux ou analogues).

2° Le suc gastrique pur ne contient presque que des acides minéraux ou analogues. Abandonné à lui-même, il fermente, et la proportion des acides organiques, analogues à l'acide lactique, augmente.

3° Les aliments mélangés au suc gastrique peuvent, par la digestion artificielle, en dehors de toute action vitale directe et de la sécrétion stomacale, augmenter de 20, 50 et même 70 pour 100, l'acidité des liquides contenus dans l'estomac.

4° Le suc gastrique, mélangé aux matières alimentaires, contient toujours des acides organiques analogues à l'acide lactique; mais l'acide minéral reste prédominant, tant qu'il n'y a pas putréfaction.

5° Le ferment, qui rend les matières alimentaires acides, semble être en partie retenu avec les matières solides non filtrables, et en partie passer avec les matières dissoutes.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France. Qu'il me soit permis de le remercier de ses conseils, sans lesquels je n'aurais pu aborder ce sujet.

— Sur la lymphe, comme agent de propagation de l'infection vaccinale; par M. Maurice Raynaud. — Le fait essentiel qui se dégage des expériences de l'auteur, c'est celui de la virulence de la lymphe, provenant d'une région vaccinée. Ce fait peut avoir une très-grande valeur au point de vue du mécanisme qui préside à la diffusion des maladies spécifiques. L'auteur dit qu'il est porté à croire que, dans ce cas, si le sang est susceptible d'acquérir des propriétés virulentes, il le doit à la lymphe qui est incessamment versée dans le torrent circulatoire par le canal thoracique. Il ne sera pas impossible de contrôler cette hypothèse par des expériences directes.

— M. Pasteur, à l'occasion de la communication intéressante que M. Vulpian vient de faire au sujet de la vaccine, de la part de M. Maurice Raynaud, fait savoir à l'Académie qu'il s'occupe de l'étude des virus, du vaccin en particulier. La méthode dont il se sert est celle qu'il a mise en pratique depuis longtemps dans ses recherches sur les organismes inférieurs et qui lui a servi tout récemment encore, en collaboration avec M. Joubert, pour éclairer la question de l'étiologie du *charbon*. En ce qui concerne le vaccin, elle consiste à recueillir du vaccin dans un grand état de pureté sur une génisse, à le semer dans des liquides appropriés et à revenir de ces nouveaux liquides aux animaux. Quoique ces études et la méthode qu'elles mettent en œuvre n'aient pas de rapport avec celles qui sont communiquées aujourd'hui à l'Académie, M. Pasteur les indique, afin de leur conserver leur indépendance. Il ajoute qu'il a pu les entreprendre grâce à l'obligeance de M. Blot, membre de l'Académie de médecine et directeur de la vaccine à cette Académie.

Séance du 2 juillet. — M. le ministre de l'instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de S. M. don Pedro d'Alcantara à la place d'associé étranger, devenue vacante par suite du décès de M. Ehrenberg.

— Sur la génération de la courbe méridienne d'une surface de révolution dont la courbure moyenne varie suivant une loi donnée. Note de M. H. Resal.

— Recherches sur le chloral anhydre et sur son hydrate; par M. Berthelot. — J'ai mesuré les quantités de chaleur dégagées, par la dissolution dans l'eau, du chloral et de son hydrate, par la réaction des alcalis sur ces deux corps et sur le chloral insoluble, les chaleurs spécifiques du chloral et de son hydrate, la chaleur de fusion de ce dernier, enfin les chaleurs de vaporisation des deux corps. On tire de ces données la chaleur dégagée par la combinaison du chloral et de l'eau à toute température, et dans les trois états solide, liquide et gazeux. Suit le détail des expériences, puis la conclusion suivante :

« En résumé, l'expérience indique qu'il y a dégagement de chaleur dans la réaction du chloral gazeux sur l'eau gazeuse, avec formation d'un composé gazeux : l'hydrate de chlorate gazeux existe donc véritablement, comme composé distinct d'un simple mélange de deux vapeurs. Telle est la conclusion qui résulte de ces mesures. Cette conclusion est conforme aux résultats obtenus par M. Troost, par l'étude des tensions de dissociation. Elle est appuyée par ce fait, déjà signalé, que le chloral anhydre en vapeur ne se combine pas instantanément avec l'eau ; mais il s'y condense d'abord en nature, sous la forme d'une huile, qui ne se dissout que peu à peu, même par l'agitation, tandis que l'hydrate de chloral en vapeur se condense, au contraire, sous l'eau à l'état d'hydrate cristallisé, si l'on n'agite pas, ou bien il s'y dissout immédiatement si l'on agite, mais sans manifester la moindre trace de chloral anhydre. »

— Sur la vapeur de l'hydrate de chloral; par M. L. Troost. — Dans une communication à

l'Académie (séance du 9 avril dernier), j'ai fait connaître une nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables.

Cette méthode est générale ; appliquée d'abord à l'hydrate de chloral, elle m'a conduit à constater que ce corps peut exister à l'état de vapeur non décomposée et que, par suite, son équivalent correspond à 8 volumes.

Dans les séances du 7 mai et du 4 juin, M. Wurtz a publié des expériences faites en appliquant cette méthode, et qui conduiraient, suivant lui, à une conclusion contraire à la mienne, à savoir que l'hydrate de chloral ne peut se réduire en vapeur sans se décomposer entièrement, en produisant 4 volumes d'eau et 4 volumes de chloral anhydre en vapeur.

Au début de mes recherches, et seulement pour des expériences préliminaires, j'avais opéré dans les conditions où s'est placé M. Wurtz et obtenu les mêmes nombres que lui (1); mais j'avais en même temps reconnu que ces conditions sont absolument impropres à donner la solution rigoureuse du problème délicat que nous étudions en ce moment, à cause de la lenteur extrême avec laquelle s'effectue la dissociation de l'oxalate neutre de potasse, surtout en présence d'une vapeur.

Les résultats que j'ai publiés dans une précédente communication avaient été obtenus en suivant une marche toute différente, que je n'avais pu décrire faute de place, et qui constitue, selon moi, le meilleur mode opératoire.

En résumé, je n'ai rien à changer aux conclusions de ma Note du 9 avril.

Des expériences inédites, que M. Berthelot a bien voulu me communiquer, conduisent aux mêmes résultats; ceux-ci acquièrent ainsi une autorité que je ne saurais attribuer à mes propres travaux.

— Remarques au sujet de la lettre communiquée, dans la séance du 18 juin, par M. Mouchez ; par M. Yvon Villarceau.

— Sur la distribution des eaux provenant des pentes naturelles du territoire français et sur l'amélioration de notre navigation intérieure. Note de M. de Lesseps.

— Réponse à la dernière communication de M. Roudaire, sur son projet de création d'une mer saharienne. Note de M. E. Cosson. — C'est une nouvelle diatribe contre le projet de M. Roudaire. — L'auteur la résume ainsi :

« Aucun des avantages attribués à la création de la nouvelle mer ne me paraît pouvoir être sérieusement établi, et les centaines de millions à consacrer à l'entreprise seraient dépensés en pure perte pour l'intérêt général. Si cette mer existait, elle serait même un tel danger pour les intérêts français que je n'hésite pas à dire qu'il faudrait la combler. »

Il y a décidément quelqu'un qui conspire contre cette mer intérieure et qui a donné son mot d'ordre pour en faire échouer la réalisation.

Que n'a-t-on pas dit dans le temps du projet Lesseps pour le canal de Suez, et cependan on est heureux aujourd'hui de l'avoir établi.

— L'Académie procède à l'élection d'un correspondant pour la section de botanique, en remplacement de *feu* M. Lestiboudois.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 38,

M. Godron obtient	33	suffrages.
M. Duval Jouve	5	—

M. Godron est proclamé élu.

— Trépanation de la membrane du tympan pratiquée avec succès pour un cas de surdité ancienne qui avait résisté à tout traitement; par le docteur Bonnafont. — Toute surdité qu n'est pas produite par un affaiblissement de la sensibilité des nerfs acoustiques, ce dont on peut s'assurer par l'apposition d'une montre sur les parois du crâne avoisinant l'oreille, et qui a résisté aux moyens ordinaires tels que le cathétérisme des trompes, etc., peut être guérie, ou considérablement améliorée, par la trépanation de la membrane du tympan.

— Les terrains argilo-calcaires et le phylloxera; par M. Joffroy.

---

(1) La discussion des nombres ainsi obtenus par M. Wurtz, aussi bien que par moi, conduit d'ailleurs, comme je le montrerai dans mon Mémoire, à une conclusion complétement différente de celle qu'il énonce

— Recherches sur la compressibilité des liquides; par M. E.-H. Amagat. Mémoire présenté par M. Berthelot.

— Sur l'état des vignes traitées à Cognac par les sulfocarbonates alcalins; par M. Mouillefert. — Cette lettre, favorable aux sulfocarbonates, se termine ainsi :

« Comme vous le voyez, Monsieur le Président, l'efficacité de *vos sulfocarbonates* est confirmée par les personnages à la fois les plus honorables et les plus importants de Cognac, qui ont suivi attentivement, depuis leur début, les expériences du Comité. »

Mais pourquoi donc avoir dit dernièrement qu'il n'y avait plus qu'une seule ressource pour sauver les vignes, c'était l'arrachage. M. Dumas a signé et même inspiré lui-même le dernier rapport de M. Bouley à l'Académie. C'est à n'y rien comprendre.

— Dissociation de l'acide iodhydrique gazeux en présence d'un excès de l'un des éléments; par M. G. Lemoine.

— Sur la dissociation des sels ammoniacaux en présence des sulfures métalliques; par MM. Ph. Clermont et H. Guiot. — Le chlorure d'aluminium dissout à froid une certaine quantité de sulfure de manganèse. Il ne se révèle point de décomposition, et le liquide ne renferme pas trace de sulfure d'ammonium. A l'ébullition, l'action du chlorure d'ammonium est différente, et le phénomène qui a lieu alors est complexe. Nous l'avons analysé et nous avons été ainsi amenés à faire des expériences que nous continuons encore.

Les faits que nous avons observés nous conduisent à l'explication rationnelle des difficultés que l'on rencontre dans le dosage du manganèse par le sulfure d'ammonium en présence des sels ammoniacaux, et qui ont été signalés à diverses reprises, notamment par MM. Terreil, Spiller, How, Classen. En effet, le sel ammoniacal décompose une quantité correspondante de sulfure de manganèse, forme un sel soluble de manganèse, et ce dernier n'est précipité qu'autant qu'on ajoute une nouvelle dose de sulfure d'ammonium.

— Sur l'emploi du fluorure de bore comme agent déshydratant. Note de M. J. Landolph, présentée par M. Berthelot. — Je me propose d'introduire un nouvel agent déshydratant dans la chimie organique : je veux parler du fluorure de bore.

I. *Camphre.* — Du camphre ordinaire, pulvérisé et chauffé légèrement, absorbe une grande quantité de fluorure de bore. Il se forme ainsi un produit cristallin qui présente un point de fusion de beaucoup inférieur à celui du camphre. Lorsqu'on cherche à distiller cette combinaison, il se dégage des torrents de vapeurs blanches à réaction acide, et il suffit de renouveler cette opération une deuxième fois pour régénérer le camphre et le rendre à peu près exempt de fluorure de bore. Pour qu'une déshydratation ait lieu, il est indispensable de chauffer la combinaison mentionnée en vase clos à 250 degrés pendant une durée de vingt-quatre heures. Dans ces conditions, les résultats sont des plus nets : le camphre disparaît totalement avec formation d'acide borique, de gaz acide et d'un produit liquide formé par du cymène, volatil vers 180 degrés, et par un corps condensé, volatil au-dessus de 350 degrés.

II. *Anéthol.* — L'essence d'anis vert de Russie absorbe, à la température ordinaire, de grandes quantités de fluorure de bore. Le produit obtenu se partage également par la distillation en deux parties, dont la première distille de 120 à 250 degrés, la seconde au-dessus de 350 degrés. Après lavage à l'eau, on isole un liquide qui bout de 157 à 163 degrés, sans doute un carbure $C^{10}H^{16}$, correspondant à l'aldéhyde campholique, que j'ai obtenu par l'oxydation de l'anéthol. J'y reviendrai.

III. *Aldéhyde benzylique.* — Cet aldéhyde se combine directement avec le fluorure de bore en formant un produit cristallisé. Exposé à l'air, ce corps se décompose immédiatement en régénérant l'aldéhyde et avec formation d'acide borique et d'acide fluorhydrique. J'ai chauffé cette combinaison en vase clos à 250 degrés pendant vingt-quatre heures. On obtient ainsi une masse noire et dure, qui abandonne à l'éther une matière cristalline fusible de 123 à 124 degrés. Ce produit se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout facilement dans l'eau chaude, d'où il se dépose par refroidissement.

IV. — Le fluorure de bore transforme le *chloral* rapidement en métachloral. L'*acide acétique* glacial m'a donné un peu d'acide acétique anhydre.

V. — L'*éthylène* forme avec le fluorure de bore un composé liquide d'une odeur assez agréable et qui bout de 125 à 127 degrés et brûle avec une flamme verte. En contact avec de l'eau, il se décompose avec violence, avec dégagement d'éthylène.

— Sur la présence ordinaire du cuivre et du zinc dans le corps de l'homme ; par MM. F. Raoult et H. Breton. — Il y a ordinairement dans le corps de l'homme du cuivre et du zinc, en quantité plus ou moins considérable. Si certains toxicologistes n'ont pas réussi à y découvrir ces métaux, c'est qu'ils n'ont pas toujours employé les moyens convenables. Le cuivre, en particulier, reste obstinément dans le charbon sulfurique, malgré les lavages prolongés avec l'acide azotique chaud, et, pour mettre ce métal en évidence, il est nécessaire d'incinérer le charbon. La proportion de cuivre et de zinc, dit *normal*, existant chez les divers individus, doit vraisemblablement varier beaucoup, suivant leur âge, leur état de santé, la nature de leur alimentation et celle des ustensiles ordinairement mis en contact avec leurs boissons ou leurs aliments.

Cela dit, nous allons présenter un tableau de nos analyses rapportées, par le calcul, à *un kilogramme* de matière organique, tout en faisant remarquer que les matières organiques ont été pesées à des degrés différents d'humidité.

	Cuivre.	Zinc.
1 kilogramme de foie d'un calculeux	3 milligrammes.	10 milligrammes.
— — d'un phthisique	15 —	30 —
— — de X... (jeune femme)...	7 —	34 —
— — de Y... (vieillard)........	10 —	76 —

Si nous n'avons pas soumis ces recherches à l'Académie, à l'époque où elles ont été faites, c'est que nous pensions que la présence ordinaire du zinc et du cuivre, dans l'économie, était admise par la majorité des toxicologistes.

— Sur le dosage en poids de l'ozone atmosphérique; par M. Albert Lévy.

M. Berthelot a signalé à l'Académie, il y a quinze jours, dans une Note *sur le mécanisme des réactions chimiques*, l'influence que le platine exerce, par sa seule présence, sur la transformation de l'acide arsénieux et de l'arsénite de soude en acide arsénique et en arséniate de soude.

Les dosages d'ozone que je fais chaque jour, depuis près d'une année, à l'Observatoire de Montsouris, sont précisément fondés sur la transformation de l'arsénite de potasse en arséniate, sous l'influence de l'ozone de l'air. Et comme, dans ces expériences, un barboteur de platine plonge dans le verre qui contient la dissolution d'arsénite, j'ai dû rechercher si la présence de ce platine n'altérerait pas mes résultats.

Dans les conditions où j'opère, la durée du contact du platine avec l'arsénite étant naturellement limitée à vingt-quatre heures, durée beaucoup plus courte que celle des observations de M. Berthelot, qui ont eu lieu pendant deux mois, le platine n'agit pas d'une manière appréciable sur l'arsénite, et les résultats que j'obtiens doivent être considérés comme parfaitement exacts.

Séance du 9 juillet. — Sur l'alcoolate de chloral; par M. Wurtz.

La combinaison du chloral anhydre avec l'alcool, alcoolate ou éthylate de chloral, est le dérivé éthylé de l'hydrate de chloral : il est à ce dernier ce que l'alcool est à l'eau. Son point d'ébullition, situé à 116 degrés, est plus élevé que celui de l'hydrate, ce qui serait une anomalie s'il s'agissait de combinaisons pouvant bouillir sans décomposition; car on sait que le point d'ébullition des dérivés éthylés de l'eau et des acides est situé plus bas que celui des composés hydrogénés correspondants. Mais cette règle ne se vérifie pas dans le cas présent, par la raison que ni l'hydrate de chloral, ni l'éthylate ne sont volatils sans décomposition. Il en est ainsi pour l'éthylate, du moins à en juger par sa densité de vapeur, qui répond, comme celle de l'hydrate, à 4 volumes. Prise à 100 degrés dans l'appareil de Hofmann, cette vapeur est complétement décomposée. Voici les données de l'expérience :

Poids de l'éthylate de chloral	$0^{gr}.094$
Pression (température 27 degrés)	$0^{m}.7557$
Hauteur de la colonne mercurielle à 100 degrés	$0^{m}.514$
— corrigée	$0^{m}.5081$
Tension de la vapeur de l'éthylate de chloral	$0^{m}.2476$
Densité trouvée	3.33
— calculée pour $C^2HCl^3O + C^2H^6O = 4$ vol.	3.35

Dans cette vapeur dissociée, formée de chloral anhydre et d'alcool, l'oxalate de potasse hydraté doit perdre son eau comme dans l'air. Le sel cristallisé et bien privé d'eau hygroscopique et d'eau d'interposition ayant été introduit, avec les précautions déjà indiquées, dans la vapeur dissociée de l'alcoolate de chloral, la colonne mercurielle, qui s'était arrêtée à $0^{m}.514$, s'est abaissée en une heure et demie à $0^{m}.417$, c'est-à-dire de près de 100 millimètres. Ce fait prouve que la déshydratation de l'oxalate de potasse cristallisé s'accomplit dans la vapeur d'alcoolate de chloral avec autant de facilité que dans l'air. On sait, d'après mes expériences, qu'il n'en est pas ainsi pour la vapeur de l'hydrate de chloral, preuve évidente que celle-ci renferme de l'eau.

— Réponse de M. Naudin à la réplique de M. Roudaire, au sujet de la mer intérieure du Sahara.

— De la transmission électrique à travers le sol par l'intermédiaire des arbres. Note de M. Th. Du Moncel.

On peut déduire de la première série d'expériences de l'auteur les conclusions suivantes :

1° Les arbres sont tous plus ou moins conducteurs, et leur conductibilité dépend de la quantité de liquides qu'ils contiennent.

2° Les racines d'un arbre jouent le rôle d'électrodes et leur efficacité comme agents de transmission est en rapport avec la conductibilité de l'arbre et leur développement.

3° Le chiffre de la résistance d'un arbre à partir de ses feuilles, et en ne supposant le contact effectué que sur quelques-unes d'entre elles, varie de 2 à 400,000 kilomètres de fil télégraphique (en nombre rond). Celui de leur tronc, sur une hauteur de 7 à 8 mètres, ne dépasse guère, pour des arbres un peu forts, 3000 kilomètres avec l'intermédiaire du sol et varie de 2000 à 7000 kilomètres entre de petites électrodes métalliques.

4° Il n'y a pas, en conséquence, lieu de trop s'effrayer du contact des lignes télégraphiques avec des feuilles d'arbre, car il est des isolateurs enfumés employés sur ces lignes qui ne sont guère plus résistants.

5° La résistance des édifices ordinaires étant environ de seize à vingt fois plus grande que celle des arbres, on pourrait croire que des maisons entourées d'arbres devraient recevoir d'eux une protection contre la foudre, du moins en admettant que la hauteur des arbres ne fût pas inférieure à celle des maisons, mais comme il pleut en temps d'orage et que la pluie, en recouvrant les arbres et les maisons d'une couche humide, amoindrit les différences de conductibilité qu'ils peuvent présenter, l'effet protecteur des arbres ne peut résulter que de la prépondérance de leur hauteur.

— M. Pasteur donne lecture de la Note suivante sur le charbon et la septicémie :

J'ai l'honneur d'annoncer à l'Académie que les corpuscules-germes des bactéridies charbonneuses (corpuscules brillants, kystes, spores) conservent leur vitalité dans l'alcool absolu et également dans l'oxygène à une haute pression, et, d'autre part, que ces résultats s'appliquent également anx corpuscules-germes du vibrion qui détermine la septicémie, vibrion dont je ferai connaître la présence et les effets dans la prochaine séance, par une Note que je lirai en mon nom et au nom de M. Joubert.

— M. Nordenskiold présente à l'Académie, par l'entremise de M. Daubrée, huit reproductions photographiques d'esquisses faites dans une excursion vers l'intérieur du Groënland. — « Des suppositions diverses sur l'ancienne extension de l'*Inlandsis* (glacier intérieur du Groënland) ont joué et jouent encore un rôle prépondérant dans la géologie moderne; mais, jusqu'à nos jours, personne, excepté M. Berggren et moi, n'a été assez heureux pour réussir à pénétrer dans l'intérieur de ce désert de glace, tel que celui qu'on suppose avoir couvert autrefois toute l'Europe dans une période géologique toute récente.

« Ces vues, d'un grand intérêt géologique, sont uniques. »

— Traitement par les sulfocarbonates des vignes d'Orléans et de Saint-Jean-le-Blanc; par

M. F. Gueyraud. — La majeure partie des traitements a été faite au sulfocarbonate de potassium; on en a employé environ 750 kilogrammes, tandis qu'il n'a été employé que 80 kilogrammes de sulfure de carbone.

A la date du 8 juin, la Commission ne portait aucun jugement sur les divers procédés mis en pratique, chacun d'eux était appliqué sur toute une parcelle contaminée; mais, depuis cette époque, les divers sondages auxquels elle s'est livrée lui ont permis de constater que les poudres bitumineuses, pyriteuses, l'engrais Boutin, n'ont en rien diminué le nombre des phylloxeras; il en est encore de même dans la partie traitée avec les cubes Rohart. Les parcelles où le traitement a été fait au sulfure de carbone et au sulfocarbonate de potassium ont été, au contraire, débarrassées promptement de l'insecte, et la Commission, considérant l'innocuité que présente l'emploi du sulfocarbonate pour les ouvriers et l'action régénératrice qu'il exerce sur la vigne, l'a adopté définitivement à l'exclusion de toute autre substance.

— M. A. Burger adresse deux Mémoires intitulés : *Du déboisement des campagnes dans ses rapports avec la disparition des oiseaux utiles à l'agriculture. De l'assèchement du sol par les essences forestières.*

— M. F. Garcin adresse un Mémoire intitulé : *Nouvelle théorie rationnelle des sources jaillissantes, intermittentes, geysers, etc., et de certaines sources jaillissantes continues.*

Le *Compte-rendu* ne donne que le titre de ces derniers Mémoires, qui sont imprimés.

— Sur les mouvements quasi-circulaires d'un point soumis à l'attraction d'un centre fixe; par M. J. Boussinesq.

— M. Du Moncel écrit à M. le président qu'il est complétement étranger à la publication d'une Notice, dans laquelle M. Jarriant, constructeur d'un nouveau paratonnerre, présente au public son appareil comme étant accepté par l'Académie des sciences. Il est vrai que l'Académie a reçu communication du projet de M. Jarriant, mais elle l'a reçu au même titre que tous les projets qui lui sont adressés, sans l'approuver, ni l'*accepter*.

M. Du Moncel, qui s'était chargé de faire la présentation, a été très-surpris d'une interprétation que rien n'autorisait.

— Sur le diamagnétisme de l'hydrogène condensé. Note de M. R. Blondlot, présentée par M. Jamin.

— Recherches photométriques sur les flammes colorées. Note de M. Gouy, présentée par M. Desains.

— Sur un nouveau métal, le davyum. Note de M. Serge-Kern.

A la fin du mois dernier, je suis parvenu à isoler un nouveau métal appartenant au groupe du platine; je l'ai nommé *davyum*, en l'honneur de sir Humphry Davy, l'éminent chimiste anglais.

Le sable platinifère traité avait la composition suivante :

Platine	80.03
Iridium	9.15
Rhodium	0.61
Osmium	1.35
Palladium	1.20
Fer	6.45
Ruthénium	0.28
Cuivre	1.02
	100.09

Les minerais (600 grammes) étaient traités, pour la séparation des métaux, par la méthode analytique du professeur Bunsen. Les eaux-mères reçues après la séparation du rhodium et de l'iridium étaient chauffées avec un excès de chlorure d'ammonium et de nitrate d'ammonium. Un précipité rouge foncé fut obtenu après calcination au rouge : il donna une masse grisâtre ressemblant à la mousse de platine. Cette mousse, fondue au chalumeau à gaz oxyhydrique, fournit un lingot métallique d'une couleur d'argent. Le lingot pesait $0^{gr}.27$. La densité du davyum est 9.385 à 25° centigrades; le métal est dur, mais malléable au rouge.

Le davyum est facilement attaqué par l'eau régale et très-faiblement par l'acide sulfurique bouillant. La potasse caustique (KHO) produit un précipité jaune. L'hydrogène sulfuré, en passant à travers la dissolution acide de chlorure de davyum étendue, produit un précipité brun, qui prend après dessiccation une couleur noire. Le sulfocyanure potassique (KCyS), avec une dissolution de chlorure de davyum étendue, se

colore en rouge. C'est une réaction identique à celle que donnent les sels de peroxyde de fer. Si les dissolutions de davyum et de KCyS sont concentrées, on obtient un précipité rouge.

Je pense que, dans la classification des éléments proposée par M. Mendeleeff, le davyum est l'élément hypothétique placé entre les métaux molybdène (Mo) et ruthénium (Ru). Dans ce cas, l'équivalent du davyum doit être 100.

J'espère être en mesure, dans quelques mois, de communiquer les résultats de mes nouveaux travaux sur les propriétés physiques et chimiques du davyum. Le nouveau métal paraît être un élément rare dans la nature : le sable platinifère ne contient pas plus de 0.045 de davyum.

— Sur l'oxydabilité du sulfure de manganèse. Note de MM. Ph. de Clermont et H. Guiot.

— Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. Troisième Note de MM. C. Friedel et J.-M. Crafts. — Le chlorure d'aluminium n'est pas le seul chlorure métallique qui donne lieu à la réaction dont nous avons cité des exemples dans nos précédentes Notes, plusieurs autres se comportent d'une manière analogue, quoique jusqu'ici nous n'en ayons trouvé aucun qui donne de meilleurs résultats.

Suit l'étude des chlorures de zinc, de fer et de beaucoup d'autres et de l'explication de la réaction curieuse qui a déjà fourni tant de produits divers. Les auteurs avouent qu'ils n'ont encore aucune preuve décisive à apporter en faveur de l'hypothèse qu'ils ont faite sur le mécanisme de la réaction provoquée par la présence des chlorures métalliques entre les hydrocarbures et les chlorures organiques.

— Action du brome sur l'acide pyrotartrique. Deuxième Mémoire par M. E. Bourgoin.

— Sur le dosage de l'acide carbonique dans le sérum sanguin ; par M. L. Frédericq.

— Recherches sur les amandes amères. Note de M. Portes, présentée par M. Chatin. — L'auteur résume ainsi son travail fait dans le laboratoire de l'École de pharmacie et sous la direction de M. Personne :

1° Les amandes amères jeunes contiennent de l'amygdaline;

2° Elles ont toujours une composition différente de celle des amandes douces;

3° L'embryon seul renferme l'émulsine; cet embryon apparaît assez tard;

4° L'amygdaline se localise dans les téguments de la graine; son origine est encore inconnue ;

5° Peu à peu cette substance quitte les téguments et pénètre dans les cotylédons par la radicule.

— Sur le fer nickelé de Sainte-Catherine; par M. Lunay. — La météorite qui fait le sujet de cette analyse dont il a été déjà question est estimée peser environ 7000 kilogrammes. La quantité de nickel y varie beaucoup. L'industrie s'est emparée de cette masse et en a extrait le nickel. Bientôt il n'en restera plus que des échantillons pour les divers cabinets d'histoire naturelle et les amateurs.

— Sur quelques faits physiologiques observés sur les Drosera. Note de M. Ziegler.

— Étude comparée des préparations cuivriques introduites dans l'estomac et dans le sang; par MM. V. Feltz et E. Ritter.

Conclusions. — Il découle de ces expériences que :

1° L'albuminate de cuivre insoluble ingéré dans l'estomac en très-notables proportions n'a presque pas d'effet sur l'organisme;

2° L'albuminate de cuivre soluble dans l'estomac détermine des accidents au moins aussi graves que le sulfate ammoniacal dissous dans l'eau distillée;

3° Le sulfate de cuivre dissous dans la glycérine sirupeuse est beaucoup plus toxique que ce même sel dissous dans la glycérine aqueuse;

4° Une solution d'albuminate de cuivre au titre de 0gr.00115 de cuivre par centimètre cube injectée dans le sang détermine la mort sitôt que la dose introduite dépasse 0gr.0015 par kilogramme du poids de l'animal;

5° Un sel de cuivre ingéré dans l'estomac ne deviendra toxique que lorsque l'économie aura pu absorber la dose que nous venons de déterminer dans le sang;

6° Les principales voies d'élimination du cuivre semblent être, par ordre d'importance : l'intestin, le foie et les reins.

— Traitement du rhumatisme, de la goutte et des divers états nerveux par l'acide salicylique et ses dérivés. Note de M. G. Sée, présentée par M. Gosselin. — L'acide salicylique, sur lequel le *Moniteur scientifique* a le premier appelé l'attention en publiant *in extenso* les Mémoires si remarquables de Kolbe et d'autres savants sur ses applications à la médecine et à l'économie dans les années 1874, 1875 et 1876, prend aujourd'hui un grand essor et paraît destiné à rendre de grands services.

Le Mémoire de M. Sée, dont le *Compte-rendu* donne un extrait, étant inséré *in extenso* dans ce numéro, nous croyons inutile de l'insérer ici, mais nous rappellerons que nous tenons à la disposition des personnes qui en désireraient de l'acide salicylique et du salicylate de soude dans un grand état de pureté (1).

— De l'usage externe de l'acide salicylique; par M. Alf. Grellot. — L'auteur emploie l'acide salicylique en injections vaginales dans le traitement des leucorrhées, etc. Cet acide, exempt de causticité, guérit toutes les sécrétions vaginales de mauvaise nature. C'est, en un mot, l'acide phénique supplanté par l'acide salicylique.

— Des avantages des trépanations immédiates et hâtives; par M. Gross. Note présentée par M. Sedillot.

— Sur la recherche de l'acide salicylique; par M. H. Marty. — Dans la séance du 4 juin dernier, M. Robinet a publié une Note sur la recherche de l'acide salicylique dans les vins et dans l'urine. Malheureusement, le procédé qu'indique l'auteur repose sur une erreur de fait et donnerait lieu certainement à de nombreux mécomptes.

M. Robinet dit, en effet, qu'il est très-important dans cette recherche de *tenir à ce que le liquide contienne toujours un excès d'acide sulfurique.*

Or, tout le monde sait que la coloration qui se développe au contact des acides organiques et des persels de fer disparaît par l'addition d'un acide minéral. Comment, dès lors, pourrait-on mettre en évidence la présence de l'acide salicylique, au moyen du perchlorure de fer, dans un liquide qui renfermerait un excès d'acide sulfurique?

Je n'ai jamais pu, en effet, obtenir la réaction de l'acide salicylique en opérant comme l'indique M. Robinet. La recherche de cet acide, soit dans les vins, soit dans l'urine, est au contraire des plus faciles et des plus sensibles, en suivant le procédé indiqué par M. Yvon. Il suffit d'agiter directement avec quelques centimètres cubes d'éther le liquide additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'éther s'empare de l'acide salicylique et l'abandonne, par l'évaporation spontanée, au-dessus d'une solution faible de perchlorure de fer, en produisant un anneau fortement coloré en violet.

— La séance est levée à quatre heures un quart, et il n'y a pas de Comité secret cependant d'indiqué dans le *Compte-rendu.* Que deviendrait donc l'Académie si les savants du dehors ne lui fournissaient pas les matériaux de sa vitalité?

LA CHRYSOLINE

NOUVELLE MATIÈRE COLORANTE JAUNE DÉRIVÉE DE LA RÉSORCINE

Par M. Frédéric Reverdin

La matière colorante dont nous voulons parler et que nous avons préparée, à partir du mois de mars 1877, dans l'usine de MM. P. Monnet et Comp. à la Plaine (Genève), se forme par l'action simultanée de l'acide phtalique et de l'acide sulfurique sur la benzylrésorcine.

Benzylrésorcine. — La benzylrésorcine s'obtient très-facilement, soit en faisant agir le chlorure de benzyle sur la résorcine en présence d'une petite quantité de zinc en poudre,

(1) Flacons d'acide salicylique ou de salicylate de soude de 100 grammes ou de 50 grammes; prix : 6 francs et 3 francs. — Le prix de ces deux produits est le même. S'adresser, 12, rue de Buci, à Paris.

soit en chauffant une solution alcaline et alcoolique de résorcine avec du chlorure de benzyle, soit enfin en chauffant au bain d'huile à 150 degrés environ un mélange d'une molécule de résorcine et de deux molécules de chlorure de benzyle.

La manière la plus simple de la préparer consiste à ajouter peu à peu le chlorure de benzyle sur la résorcine en fusion ; il se dégage immédiatement une grande quantité d'acide chlorhydrique, et la masse devient rouge-brun. Lorsque tout le chlorure de benzyle a été introduit, on chauffe an bain d'huile à 150 degrés, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. On verse le produit de la réaction dans l'eau, on fait bouillir pour chasser les dernières traces de chlorure de benzyle, on laisse reposer et on décante.

Le composé ainsi obtenu se présente sous la forme d'une huile fortement colorée, très-épaisse, insoluble dans l'eau et plus lourde que celle-ci ; elle distille à une température très-élevée, en se décomposant partiellement. Elle est soluble dans l'alcool en le colorant en jaune ; cette solution possède une fluorescence verte prononcée. La benzylrésorcine se dissout également en jaune dans la benzine, le chloroforme et l'éther.

Préparation de la chrysoline. — Cette matière colorante peut se préparer en chauffant la benzylrésorcine avec de l'acide phtalique et de l'acide sulfurique ; mais il est plus économique d'employer la méthode suivante qui supprime la préparation de la benzylrésorcine.

On chauffe au bain d'huile à 130-140 degrés dans une cornue de fonte émaillée :

Acide sulfurique....................	460 grammes.
Acide phtalique ordinaire..........	1 kilogramme.

Ce dernier se transforme dans cette opération en anhydride phtalique. On introduit ensuite dans la cornue :

Résorcine..........................	1 kilogramme.
Acide sulfurique....................	460 grammes.
Chlorure de benzyle...............	1 kilogramme.

Puis on chauffe légèrement au bain-marie. On peut enlever la vapeur lorsqu'il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique, et la réaction se continue d'elle-même. Lorsqu'il ne se dégage plus beaucoup d'acide chlorhydrique, ce qui arrive en général au bout de trois à quatre heures, on termine la réaction en chauffant au bain d'huile à 135-145 degrés pendant douze heures ; on laisse refroidir, on broie le produit de la réaction devenu solide, et on le dissout dans la soude caustique étendue. Il est bon de faire bouillir assez longtemps, car il paraît se former dans la réaction une petite quantité d'éther de la fluorescéine. Lorsque le résidu ne diminue plus de volume, on filtre et on précipite l'acide de la matière colorante par l'acide chlorhydrique ; on lave le précipité à l'eau froide, on le dissout dans la quantité de carbonate de soude nécessaire pour saturer l'acide formé, puis on évapore à sec. Le sel de soude de la fluorescéine benzylée constitue la chrysoline.

La chrysoline se présente sous la forme d'une masse à reflets métalliques verts ; elle est rouge-brun lorsqu'elle est réduite en poudre ; elle est soluble dans l'eau et les alcalis ; ses solutions, qui présentent une magnifique fluorescence verte, sont précipitées par les acides sous forme de flocons jaunes. Elle fournit des dérivés bromés, iodés et nitrés qui sont tous de belles matières colorantes.

La chrysoline se fixe directement sur la soie et sur la laine. Il est préférable pour teindre la laine de la mordancer auparavant dans un bain d'acétate de plomb et d'alun ; quant au coton, on le mordance au sulfate d'alumine, et l'on teint à tiède.

La nuance de la chrysoline se rapproche de celle du curcuma ; elle résiste très-bien à l'action de la lumière.

On obtient également des matières colorantes jaunes en remplaçant le chlorure de benzyle par les chlorures, bromures et iodures de la série grasse. La méthylrésorcine, préparée en chauffant sous pression le resorcinate de soude en solution alcoolique avec du chlorure de méthyle, donne aussi une matière colorante jaune.

La Plaine, 7 juillet 1877.

CORRECTION DES ERREURS DUES AUX VARIATIONS DE TEMPÉRATURE
DANS LA LECTURE DES ARÉOMÈTRES

Par M. P. Casamajor.

Dans le *Moniteur scientifique* de mars de cette année, se trouve un Mémoire sur un *nouveau procédé pour déterminer le coefficient de pureté des dissolutions sucrées*. Celui-ci en est le complément. Il n'a de la valeur que pour ceux qui auraient lu le précédent.

Dans ce Mémoire, j'ai donné des procédés pour corriger les erreurs qui ont lieu quand les indications des aréomètres sont observées à des températures qui diffèrent de la normale. Ces corrections ne s'appliquent qu'à des dissolutions sucrées faibles, qu'on peut introduire directement dans le tube du saccharimètre optique. Ces procédés sont basés sur l'usage de deux tables, qui se trouvent à la page 238. La première donne les dilatations relatives totales d'un centimètre cube d'eau, en partant de 15° centigrades, comme normale, jusqu'à 30 degrés, et les contractions depuis 15 jusqu'à 10 degrés, en remontant l'échelle. Ces dilatations et ces contractions se trouvent dans la deuxième colonne, pendant que les degrés centigrades se trouvent dans la première. En outre, dans une troisième colonne, j'ai donné les corrections pour l'aréomètre qui indique les centièmes de sucre en poids dans une dissolution. Les principes qui m'ont guidé dans la préparation de cette table sont expliqués très au long dans le Mémoire précité.

La deuxième table est en tout égale à la première, à cette exception près que les dilatations et contractions partent de 17° $^1/_2$ centigrades, température adoptée comme normale en Allemagne, parce qu'elle correspond à 14° Réaumur.

J'ai poussé depuis les nombres de la première de ces tables d'un côté jusqu'à 5° centigrades, et de l'autre jusqu'à 45 degrés. Elle se trouve ci-dessous :

Table n° 1.

DEGRÉS CENTIGRADES	DILATATION RELATIVE TOTALE	ARÉOMÈTRE BALLING	DEGRÉS CENTIGRADES	DILATATION RELATIVE TOTALE	ARÉOMÈTRE BALLING
5°	0.000612	0.159	26°	0.002159	0.567
6°	0.000622	0.161	27°	0.002405	0.631
7°	0.000612	0.159	28°	0.002657	0.697
8°	0.000590	0.153	29°	0.002913	0.764
9°	0.000550	0.143	30°	0.003179	0.833
10°	0.000492	0.127	31°	0.003453	0.898
11°	0.000420	0.109	32°	0.003739	0.972
12°	0.000334	0.086	33°	0.004035	1.049
13°	0.000236	0.062	34°	0.004342	1.128
14°	0.000124	0.032	35°	0.004660	1.212
15°	Normale.	Normale.	36°	0.004987	1.297
16°	0.000147	0.038	37°	0.005323	1.384
17°	0.000305	0.079	38°	0.005667	1.473
18°	0.000473	0.123	39°	0.006040	1.570
19°	0.000652	0.169	40°	0.006383	1.659
20°	0.000841	0.218	41°	0.006752	1.755
21°	0.001039	0.269	42°	0.007130	1.854
22°	0.001246	0.323	43°	0.007516	1.954
23°	0.001462	0.380	44°	0.007910	2.054
24°	0.001686	0.438	45°	0.008312	2.158
25°	0.001919	0.506			

Pour se servir de la table n° 1, on note le degré de l'aréomètre et la température centigrade. Si l'aréomètre donne les poids spécifiques, on ajoute à son indication le nombre qui se trouve dans la deuxième colonne, vis-à-vis de la température observée, si cette température est supérieure à 15 degrés, et on le retranche si elle est inférieure. Ceci exige une démonstration, et je me suis aperçu que dans le Mémoire publié au mois de mars, j'ai bien donné la démonstration dans le cas de l'aréomètre qui indique les centièmes de sucre dans une dissolution, mais j'ai négligé de faire la même chose pour les poids spécifiques. J'y reviendrai dans cette note.

Pour l'aréomètre Balling ou Boix, qui donne les centièmes en poids de sucre dans une dissolution, on fait les corrections en ajoutant les nombres de la troisième colonne à l'indication de l'aréomètre, si la température est au-dessus de la normale, ou en les retranchant si elle est au-dessous. Quoique cette manière de faire des corrections soit très-simple, elle prend un peu de temps, ce qui n'est pas à négliger quand on a à faire plusieurs essais de suite. J'ai donc essayé de faire ces corrections plus rapidement, en marquant sur le thermomètre les nombres à ajouter ou retrancher, et ce sont ces nombres et non les degrés centigrades que l'opérateur observe quand il plonge son thermomètre dans le liquide sucré.

Pour obtenir ces nombres dans le cas de l'aréomètre indiquant les poids spécifiques, nous nous servirons de la deuxième colonne de la table nº 1 de la manière suivante : Nous prendrons une série de lignes verticales équidistantes, coupées par une autre série de lignes également équidistantes, perpendiculaires aux premières. Nous supposerons que l'espace entre deux lignes verticales équivaut à 1° centigrade, et nous prendrons 40 de ces espaces, allant de 5 à 45 degrés; si nous supposons maintenant que chaque espace entre les lignes horizontales équivaut à 0.0001 de centimètre cube, nous pourrons prendre sur chaque ligne verticale une distance qui représente le nombre de dix-millièmes de centimètres cubes qu'on trouve dans la deuxième colonne de la table nº 1, vis-à-vis de la température que représente cette verticale.

En réunissant tous les points ainsi obtenus par une courbe, nous pourrons voir facilement à quelles températures correspondent les dilatations égales à 0.0005, 0.001, 0.0015, 0.002, 0.0025, etc., et on obtient alors les nombres suivants :

Table n° 2.

0.0005	correspond à	9°.9 centigrades.
0	—	15° —
0.0005	—	18°.2 —
0.001	—	20°.75 —
0.0015	—	23°.2 —
0.002	—	25°.3 —
0.0025	—	27°.3 —
0.003	—	29°.4 —
0.0035	—	31°.2 —
0.004	—	32°.8 —
0.0045	—	34°.5 —
0.005	—	36°.1 —
0.0055	—	37°.6 —
0.006	—	38°.8 —
0.0065	—	40°.4 —
0.007	—	41°.6 —
0.0075	—	42°.9 —
0.008	—	44°.2 —
0.0083	—	45° —

Pour nous servir de ces deux tables, dans le cas de l'aréomètre qui indique les poids spécifiques, examinons ce qui arrive si on le met dans l'eau pure, et que la température vienne à varier. Si cette température augmente, le liquide se dilatera ainsi que l'aréomètre, mais les choses se passeront comme si l'aréomètre ne variait pas, et la dilatation du liquide était celle de l'eau par rapport au verre. Si la température de l'eau est 15° centigrades, l'aréo-

mètre s'enfoncera jusqu'au point marqué 1 sur l'échelle. Si la température vient à augmenter, l'aréomètre s'enfoncera davantage dans le liquide, parce que celui-ci devenant plus léger, il en faut un plus grand volume pour faire équilibre au poids de l'instrument. Ceci étant, supposons que la température de l'eau soit 35° centigrades : dans ce cas nous trouverons vis-à-vis de 35 degrés dans la deuxième colonne de la table n° 1, qu'à cette température, un volume d'eau qui à 15 degrés est 1 centimètre cube devient 1.00466, et le poids spécifique de l'eau devient $\frac{1}{1.00466} = 0.9953$. Donc, si le poids spécifique de l'eau est 0.9953 et la température 35° centigrades, il suffira de multiplier 0.9953 par 1.00466 pour rétablir le poids spécifique de l'eau à ce qu'il doit être à 15° centigrades.

Remarquons, en outre, que si au lieu de multiplier par 1.00466, nous ajoutons la quantité 0.00466 à 0.9953, la somme 0.99996 est très-appromativement égale à 1.

Tout ceci est de la dernière évidence, mais j'y appelle l'attention parce que nous en aurons besoin dans la suite.

Si nous voulons faire les corrections en nous servant de la table n° 2, supposons que la température soit 20°.75 centigrades, à laquelle 1 centimètre cube d'eau devient 1.001 centimètre cube. Le poids spécifique sera alors $\frac{1}{1.001} = 0.99908$, ce qui est très-approximativement 0.999. Nous pourrons donc, comme dans le cas précédent, rectifier l'erreur qui provient de ce que l'aréomètre a été observé à 20.75, en multipliant 0.999 par 1.001, ou bien, ce qui est plus facile, en ajoutant 0.001 à 0999.

En prenant une autre température, on peut voir que la même chose a lieu. Si on fait l'observation à 44°.2 centigrades, nous trouvons, vis-à-vis de ce nombre dans la table n° 2, 0.008. Le poids spécifique de l'eau devient donc $\frac{1}{1.008} = 0.99206$, très-approximativement 0.992. Remarquons encore qu'en ajoutant 0.008 à 0.992 on a 1.

On fait donc les corrections en se servant des tables n° 1 et n° 2, en ajoutant simplement e nombre placé vis-à-vis de la température de l'eau au moment de l'observation. On rétablit ainsi le poids spécifique à la température de 15° centigrades.

Or, dans le Mémoire publié dans le *Moniteur scientifique* de mars, j'ai prouvé que pour des dissolutions de sucre faibles, n'ayant pas plus de 23 pour 100 de sucre, la correction à faire, pour ramener l'indication de l'aréomètre à la température normale, est la même que pour l'eau pure; par conséquent, si nous avons une dissolution de ce genre, la correction à faire se trouve dans la deuxième colonne de la table n° 1 ou bien dans la table n° 2. On n'a qu'à ajouter les nombres qui se trouvent vis-à-vis des températures observées pour rétablir les poids spécifiques à ce qu'Ils seraient à 15 degrés.

En se servant de la table n° 2, on n'a pas toute l'échelle thermométrique, mais comme les températures de cette table correspondent à des différences de dilatations égales à 0.0005 de centimètre, on ne commet pas d'erreur appréciable en prenant la température qu'on y trouve, qui se rapproche le plus de celle qu'on aura observée.

Nous avons dit qu'en marquant directement sur un thermomètre les nombres à ajouter ou à retrancher aux indications des aréomètres, on épargne une opération. La table n° 2 nous permet d'obtenir un thermomètre de ce genre. On n'a qu'à avoir une échelle d'ivoire sur laquelle on grave d'un côté de la colonne les degrés centigrades et, sur l'autre côté, les nombres qu'on trouve dans la table n° 2, 0.0005, 0.001, 0.0015, etc., vis-à-vis des températures correspondantes. On se passe ainsi des tables n° 1 et n° 2.

Dans le cas de l'aréomètre à divisions égales donnant les centièmes de sucre dans une dissolution, si on veut procéder comme nous l'avons fait pour les poids spécifiques, on rapporte les températures centigrades et les nombres de la troisième colonne de la table n° 1 à des coordonnées perpendiculaires. Comme précédemment, on prend l'espace entre deux lignes verticales pour représenter un degré centigrade et, en outre, on suppose que l'espace entre deux lignes horizontales représente 0.01 de degré Balling. On prend sur chaque ligne verticale le nombre de centièmes de degré Balling qu'on trouve dans la troisième colonne de la table n° 1, et on réunit les extrémités de toutes ces lignes par une courbe. On trouve alors

que les températures correspondant à des dilatations égales à 0°.1, 0°2, 0°3, etc., de Balling, sont les suivantes (table n° 3).

De même que dans le cas précédent, on peut prendre un thermomètre ayant l'échelle centigrade gravée sur ivoire d'un côté de la colonne, et on grave sur l'autre côté les dixièmes de degré Balling vis-à-vis des températures dans la première colonne de la table n° 3.

Si nous voulons faire les mêmes calculs en prenant 17° $^1/_2$ centigrades pour normale, nous obtiendrons facilement les corrections dans le cas de l'aréomètre de Balling en remarquant que dans la table n° 3 la correction égale à 0°.1 a lieu à 17° $^1/_2$ centigrades, par conséquent on aura les corrections correspondant à cette température comme normale, en retranchant 0°.1 des nombres de la deuxième colonne de cette table. On obtient alors la table n° 4.

Si on se sert d'un aréomètre indiquant les poids spécifiques, qui soit basé sur 17° $^1/_2$ comme température normale, on obtient les corrections en faisant pour 17° $^1/_2$ tous les calculs que nous avons indiqués dans le cas où la température normale est 15° centigrades, on a alors la table n° 5. Je donne les tables n° 4 et n° 5 pour les aréomètres faits en Allemagne, notamment ceux de Geisler, qui sont d'une grande exactitude.

Table n° 3.

DEGRÉS CENTIGRADES	DEGRÉS DE BALLING A AJOUTER
9°.5	0°.15
11°.8	0°.1
15°	Normale.
17°.5	0°.1
19°.7	0°.2
21°.6	0°.3
23°.4	0°.4
25°.2	0°.5
26°.7	0°.6
28°.2	0°.7
29°.5	0°.8
31°	0°.9
32°.5	1°
34°	1°.1
35°	1°.2
36°.4	1°.3
37°.1	1°.4
38°.8	1°.5
40°	1°.6
40°.7	1°.7
41°.8	1°.8
43°	1°.9
44°	2°
45°	2°.1

Table n° 4.

DEGRÉS CENTIGRADES	DEGRÉS DE BALLING A AJOUTER
9°.5	0°.25
11°.8	0°.2
15°	0°.1
17°.5	Normale.
19°.7	0°.1
21°.6	0°.2
23°.4	0°.3
25°.2	0°.4
26°.7	0°.5
28°.2	0°.6
29°.5	0°.7
31°	0°.8
32°.5	0°.9
34°	1°
35°	1°.1
36°.4	1°.2
37°.7	1°.3
38°.8	1°.4
40°	1°.5
40°.7	1°.6
41°.8	1°.7
43°	1°.8
44°	1°.9
45°	2°

Table n° 5.

DEGRÉS CENTIGRADES	A AJOUTER AU POIDS SPÉCIFIQUE
7°.5	0.001
13°	0.0005
17°.5	0
20°.2	0.0005
23°	0.001
25°	0.0015
27°	0.002
29°	0.0025
31°	0.003
32°.5	0.0035
34°.7	0.004
36°.2	0.0045
37°.4	0.005
39°	0.0055
40°.5	0.006
42°	0.0065
43°.4	0.007
44°.2	0.0075
45°	0.008

SUR UNE NOUVELLE BURETTE

Par M. P. Casamajor.

L'analyse volumétrique eut son origine dans les essais des soudes et des potasses du commerce, et je crois que c'est à Descroizilles qu'on doit l'idée de mesurer au lieu de peser la quantité d'acide étendu d'eau capable de saturer un poids donné de carbonate alcalin.

Pour mesurer cet acide, il se servit d'un tube gradué, ayant à peu près une longueur de 25 centimètres et 1 diamètre de 15 millimètres.

Ce tube était bouché au bas et il se terminait à sa partie supérieure par un goulot étroit surmonté d'un bord évasé. A l'épaule, à la base du goulot, se trouvait une petite ouverture qu'on fermait plus ou moins en y appliquant le doigt, ce qui permettait de régler l'écoulement du liquide qui s'échappait par le goulot.

La forme de cet instrument lui fit donner le nom de *burette*, nom dont on a peut-être abusé en l'appliquant à des instruments de formes très-variées, mais servant aux mêmes buts.

La burette de Gay-Lussac est celle qu'on préfère généralement, car on en vend plus que de toutes les autres ensembles. Cette burette a l'avantage d'être entièrement en verre, ce qui permet de l'employer avec toutes les dissolutions dont on se sert en analyse volumétrique, et, en outre. elle a cette qualité que le liquide qu'elle contient ne peut s'en échapper que pendant qu'on s'en sert.

Il y a encore deux autres burettes d'un emploi assez général, qui sont ouvertes par le bas et dans lesquelles l'écoulement du liquide est réglé soit par un robinet en verre ou par un tube de caoutchouc serré par un ressort. Cette dernière burette est celle dn docteur Frédéric Mohr, et il faut ajouter que pour les liquides qui n'ont pas d'action sur le caoutchouc, on ne peut rien désirer de mieux.

Dans les recherches que j'eus à faire dernièrement sur le dosage volumétrique de la potasse sous forme de bitartrate, dont la description a paru en anglais dans l'*American chenust* de septembre 1876, et dans le *Chemical News* du 1er et du 8 décembre de la même année, je me suis servi d'une dissolution d'hydrate de potasse qui ne pouvait se conserver dans la burette de Mohr à cause de son tube en caoutchouc. Je me suis servi d'abord d'une burette munie d'un robinet en verre que je me vis obligé de mettre de côté parce que la dissolution alcaline s'échappait continuellement autour de la clef. Cette clef fermait très-exactement, mais il fallait lui donner un peu de jeu pour pouvoir travailler avec précision et délicatesse, et il en résultait une certaine fuite de liquide. Comme tout le liquide qu'on perdait ainsi ne tombait pas dans le verre, mais une partie restait adhérente à l'extérieur de la burette, il en résultait une erreur difficile à évaluer, qui donnait des résultats laissant à désirer.

La burette de Gay-Lussac donna des résultats bien plus satisfaisants, car avec elle on n'éprouve pas des fuites, mais je la trouvai très-incommode à employer à cause de l'attention qu'il faut mettre à surveiller l'écoulement du liquide, si on veut opérer avec précision Comme celui qui fait une analyse de ce genre est déjà tout absorbé par l'observation de l'effet que le liquide de la burette produit sur la dissolution qu'il examine, il est très-difficile de surveiller en même temps l'écoulement du liquide de la burette. Vers la fin, l'incommodité qu'on éprouve ne fait qu'augmenter, car c'est au moment où l'on doit observer avec le plus d'attention l'effet de la dernière goutte, qu'on doit aussi surveiller avec le plus de soin l'écoulement du liquide de la burette, parce que la position de celle-ci s'éloigne le plus de la verticale.

J'essayai par divers moyens d'éviter ces inconvénients, et je fus conduit, en dernier lieu, à adopter une burette nouvelle, que j'ai trouvée plus commode qu'aucune autre de celles dont j'aie connaissance.

Cette burette est représentée par les figures 1 et 2. Elle est formée d'un tube cylindrique fermé par le bas, et dont la partie supérieure a la forme qu'on voit dans la figure 1, pour empêcher que le liquide ne s'échappe quand le tube est incliné. Dans quelques burettes on remplit le même but en inclinant la partie supérieure du tube à un angle obtus sur la portion inférieure. J'ai préféré la forme que montre la figure n° 1, parce qu'elle permet de remplir la burette avec plus de facilité. Le tube est monté sur un pied, comme le docteur Mohr l'a proposé pour la burette de Gay-Lussac. Je remarquerai cependant que dans celles dont je me sers, le pied est en fer-blanc recouvert d'un vernis noir, ce qui est plus économique et mieux sous tous les rapports qu'un pied en bois. La portion cylindrique du pied est soudée sur une partie seulement de la circonférence à sa base; l'autre partie reste libre et sert de ressort pour tenir fermement le tube de verre.

Immédiatement au-dessous de la partie courbe de la burette se trouve un petit bec, par

léquel le liquide s'écoule quand le tube est convenablement incliné et tourné. En faisant une coupe transversale par ce bec, on obtient les figures 3 et 4 qui montrent la position du bec pour deux positions du tube.

Pour permettre au liquide de s'écouler hors du tube, on incline celui-ci comme dans la figure 5. Dans cette position la courbure de la partie supérieure empêche le liquide de s'échapper par l'embouchure. On peut, en conservant la burette dans cette position, empêcher le liquide de s'écouler ou régler sa sortie avec plus ou moins de vitesse. On obtient ces

Fig. 1

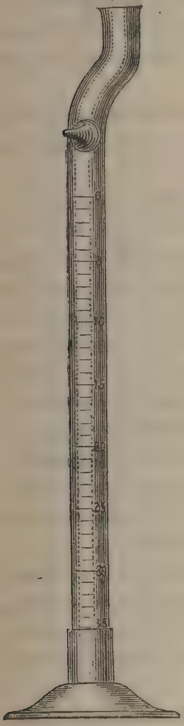


Fig. 3

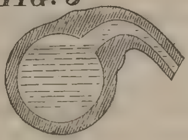


Fig. 4

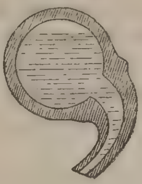


Fig. 2

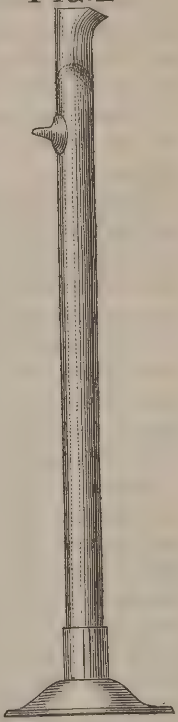


Fig. 6

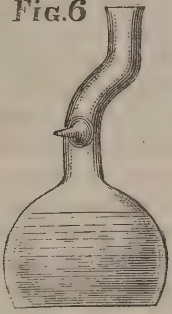
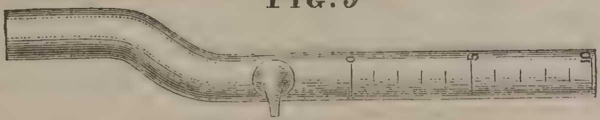


Fig. 5



résultats en tournant la burette sur son axe, de façon que le bec s'élève ou s'abaisse comme dans la figure 3 et la figure 4. Dans la position que montre la figure 3, le liquide ne peut sortir par le bec, pendant que dans la position que montre la figure 4, l'écoulement est assez rapide. Il est facile de voir que, dans une position intermédiaire, le liquide s'écoulera goutte à goutte, et qu'on pourra augmenter ou retarder la vitesse d'écoulement en tournant le tube sur son axe sans changer l'inclinaison de cet axe.

Le mouvement qu'on donne au tube en le tournant sur son axe est très-facile pour celui qui opère, et on n'est pas obligé de surveiller avec attention le liquide dans la burette. A mesure que le liquide s'échappe. on incline l'axe de l'instrument pour maintenir une quantité suffisante de liquide près du bec; mais cela n'entraîne aucune difficulté, et le liquide s'échappe

aussi facilement quand la burette est presque vide que lorsqu'elle est remplie jusqu'au O. Vers la fin de l'opération, quand on s'aperçoit que le changement de teinte est près de se faire, on laisse tomber le liquide goutte à goutte en abaissant graduellement le bec et l'élevant ensuite brusquement. On apprend facilement cette manœuvre avec un peu d'habitude, et elle n'exige pas qu'on surveille le liquide de la burette.

La façon la plus commode d'opérer avec cette burette est de la tenir presque horizontale et de laisser le pied rouler sur un bloc d'une hauteur convenable. On soutient le tube avec une seule main qu'on place près de son embouchure. Dans cette position, la main ne peut échauffer le liquide dans la burette.

Quoique cette position soit la plus commode, elle n'est pas indispensable, car il n'arrive pas avec cette burette comme avec celle de Gay-Lussac que chaque fois, qu'après avoir relevé le tube, on vient à l'incliner de nouveau, il se forme une petite goutte à l'extrémité du tube mince qui arrête l'écoulement du liquide (1).

Comme dans cette nouvelle burette, le bec reste plein de liquide, on peut toujours obtenir une ou plusieurs gouttes à volonté quand on incline le tube et qu'on le tourne convenablement.

Lorsqu'on a à redresser la burette, il faut d'abord enlever le bec en tournant le tube sur son axe; autrement on risque de perdre une goutte de liquide qui peut s'échapper du bec et glisser le long du tube. Après qu'on aura fini une analyse, il faudra laisser la burette sur son pied pendant quelques minutes, pour permettre au liquide de descendre avant de lire l'indication de l'échelle. Le petit bec par lequel le liquide s'échappe retient par capillarité une certaine quantité de liquide, qu'on y laissera pendant qu'on fait la lecture de l'indication. Le bec s'emplit généralement de lui-même quand on emplit la burette; si cela n'arrive pas, on aura soin de voir qu'il soit plein avant de se servir de l'instrument. L'embouchure de la burette est munie d'un autre bec sur son rebord, vis-à-vis du bec précédent. Il sert à laisser le liquide couler plus rapidement quand on le désire. On le voit représenté dans la figure 2.

Beaucoup de chimistes éprouvent une certaine méfiance de l'analyse volumétrique à cause des changements de volume qu'éprouvent les liqueurs d'essai par suite des variations de température. Ils trouvent cependant commode de se servir des dissolutions qu'on emploie dans ce genre d'essais et des réactions auxquelles ces dissolutions donnent lieu. Ils ont donc adopté un procédé qui consiste à peser au lieu de mesurer la quantité de liquide nécessaire à une analyse. Pour cette manière de travailler, j'ai construit la burette représentée par la figure 6. La manœuvre de cet instrument est la même que celle de la burette déjà décrite, ce qui me dispense de donner des explications.

La façon la plus commode de peser la quantité de dissolution qu'on aura employée pour une analyse est de procéder par la double pesée. On place le flacon ou burette à poids, contenant une quantité de liquide supérieure à celle dont on aura besoin sur le plateau d'une balance, et on équilibre en plaçant sur l'autre plateau des objets quelconques. Après qu'on a fini d'opérer, on replace le flacon sur le même plateau qu'avant, et on rétablit l'équilibre en ajoutant des poids, qui représentent la quantité de liquide dont on s'est servi. Une balance ordinaire pesant 200 grammes sur chaque plateau suffit pour ce genre d'essai.

---

(1) Ceci arrive surtout avec les liquides alcalins. Si on surveille avec attention le tube mince de la burette de Gay-Lussac, on verra que quand on a une liqueur alcaline et qu'on incline l'instrument, le tube mince reste entièrement plein de liquide à mesure que celui-ci descend; mais, en avant de la portion de liquide qui remplit le tube, on verra une petite vague qui se maintient à une distance de 3 à 4 centimètres. Cette vague arrive à l'embouchure du tube mince en avant de la portion principale du liquide, et ferme cette embouchure, en laissant un volume d'air entre les deux parties. Avec un liquide acide il ne se forme pas de vague, et le tube est rarement bouché.

Pour renouveler l'écoulement du liquide arrêté par la goutte à l'extrémité du petit tube, on souffle habituellement dans le gros tube. Or, en soufflant, il est facile d'obtenir un jet mais non une goutte, ce qui, vers la fin, pourrait bien gâter une analyse. La possibilité de toujours obtenir facilement une goutte de liquide est la plus grande qualité que puisse avoir une burette.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31; février, p. 198; mars, p. 268; avril, p. 380; mai, p. 459; juin, p. 608, et juillet, p. 737.

Zinc et cadmium.

Par M. C.-F. Stahlschmidt,
Professeur de chimie au Polytechnicum d'Aix-la-Chapelle.

ZINC

Usages du zinc. — En dehors de ses usages ordinaires sous forme de tôle, dont les applications deviennent de plus en plus nombreuses et dont, en particulier, on se sert très-fréquemment aujourd'hui pour le revêtement des navires, le zinc est aussi employé, en grandes quantités, pour la production d'œuvres d'art, pour laquelle il peut servir à tous les degrés de pureté, suivant la nature des objets produits.

Des communications publiées dans le *Berggeist* (1) représentent Berlin comme le siége de cette industrie où elle s'est le plus développée; elle y occupe environ trois cents ouvriers, dont l'habileté et les soins l'ont amenée à un haut degré de perfection.

Après la découverte faite par Sylvester et Hobson, en 1805, que le zinc chauffé à 100° centigrades perd sa fragilité, on l'employa à la couverture des toits; mais les plaques ne pouvant être fixées avec une solidité suffisante, on a dû renoncer à cet usage, malgré ses avantages incontestables.

Ce fut à l'occasion d'un prix offert, en 1826, par la Société d'encouragement de Berlin, pour une application du zinc sur une grande échelle, que M. Krieger, conseiller supérieur des mines, montra le premier que le zinc peut donner des moulages de toute nature, creux aussi bien que pleins. Mettant à profit cette indication, M. Geiss, fabricant d'articles de fonte de fer, dont la fabrique existe encore à Berlin, produisit en zinc des ornements d'architecture de grandes dimensions, dont l'usage fut bientôt adopté par les architectes, sous l'impulsion de MM. Reuth et Schinkel, qui s'intéressèrent vivement à cette nouvelle industrie.

C'est à Hausser que revient le mérite d'avoir le premier recouvert galvaniquement le zinc d'une couche de cuivre, ce qui lui donne l'apparence du bronze. Devaranne a imaginé d'employer le zinc aux parures de théâtre, emploi justifié par le vif éclat dont ce métal est susceptible, ainsi que par son grand pouvoir de réfléchir la lumière.

L'extraction de l'argent du plomb, la galvanoplastie, la fabrication des appareils électriques, sont encore autant d'industries qui emploient de grandes quantités de zinc.

Le zinc entre dans un grand nombre d'alliages, entre autres, dans celui du billon. Peligot (2) a proposé de l'ajouter à l'alliage des monnaies d'argent.

Minerais de zinc. — Auparavant on exploitait exclusivement la calamine; mais depuis quelques années on retire aussi le zinc de la blende; elle présente l'avantage de donner, pendant le grillage, de l'acide sulfureux, que l'on peut transformer en acide sulfurique. En outre de ces deux minerais principaux, on emploie encore, pour l'extraction du zinc, le silicate, qui accompagne souvent la calamine, le minerai rouge et la franklinite; les deux derniers sont surtout abondants en Amérique. En Allemagne, on opère principalement sur des minerais indigènes; les usines belges et celles de la Compagnie de Stolberg ajoutent à leurs matériaux

(1) *Berggeist*, 1873, p. 71; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVIII, p. 338.
(2) Peligot. *Moniteur scientifique*, 1864, p. 509.

la calamine et la blende de l'Espagne et de la Sardaigne; les premières font même venir de la blende de Suède.

Calcination et grillage des minerais de zinc. — Le traitement préparatoire de la calamine consiste comme son traitement définitif, dans une calcination ayant pour but de chasser l'eau et l'acide carbonique. Quand à la blende, elle demande à être grillée avec précaution, pour que le sulfure de zinc puisse passer à l'état d'oxyde. Ici, l'opération présente des difficultés, car les différentes blendes ne se grillent pas d'une manière égale, ce qui a pour conséquence non-seulement le grillage incomplet d'une portion de minerai, mais en outre la formation de quantités notables de sulfate de zinc, qui sont perdues, car pendant l'opération de réduction le sulfate se change de nouveau en sulfure.

La manière de pratiquer le premier traitement du minerai est encore la même qu'à l'origine, c'est-à-dire qu'on grille dans un fourneau à réverbère et qu'on laisse l'acide sulfureux s'échapper dans l'atmosphère avec les gaz de la combustion. Cependant, en raison des effets délétères que l'acide exerce sur la végétation voisine, les propriétaires d'usines se voient de plus en plus forcés de faire disparaître cet inconvénient.

Il y a quelque vingt ans, le docteur Hasenclever, directeur en chef de la fabrique de produits chimiques Rhenania, a, le premier, cherché à conduire l'acide sulfureux dans les chambres de plomb pour l'y transformer en acide sulfurique; mais, en grand, l'expérience échoua. C'est que l'acide arrive dans les chambres mêlé avec une trop grande quantité d'air; ce qui tient à ce que, la blende se grillant très-difficilement, il est nécessaire de l'employer à l'état finement pulvérisé et de la remuer constamment pendant le grillage.

On a aussi, dans le même but, essayé de griller la blende dans des fours particuliers, construits d'après les idées de Gerstenhöfer, mais on y a renoncé parce que le grillage était incomplet et produisait énormément de poussière; des analyses de Trainer (1) démontrèrent, en outre, qu'il se formait beaucoup de sulfate de zinc.

Hasenclever et Helbig (2) construisirent également un four spécial qui, sauf quelques modifications, s'est maintenu dans la pratique dans sa forme primitive et donne partout des résultats satisfaisants.

Dans ce four il y a une plaque inclinée de 43 degrés, sur laquelle le minerai glisse de haut en bas et se rend dans un moufle horizontal; de là il tombe sur la sole d'un foyer où il se trouve en contact avec les gaz de la combustiou. Les gaz passent sur la blende, déjà presque complétement grillée, traversent le moufle, montent sous la plaque qu'ils affleurent et, de là, se dirigent dans la cheminée. L'acide sulfureux, qui se développe sur la plaque inclinée et dans le moufle, est conduit dans les chambres de plomb; celui qui se forme dans le foyer est entraîné au dehors avec les autres gaz.

Dans l'usine Rhenania, on grille des blendes qui contiennent en moyenne 25 pour 100 de soufre. De ces 25 pour 100, 18 se rendent dans les chambres à l'état d'acide sulfureux, 6 s'échappent dans l'atmosphère et 1 reste dans le produit du grillage.

Les fabriques de la Société métallurgique de la Marche et de la Westphalie, à Lethmathe, qui ont également adopté les fours Hasenclever-Helbig et qui en obtiennent de bons résultats, opèrent sur des blendes calcaires dont le soufre forme les 32 pour 100 en moyenne. Sur cette quantité, 20 pour 100 se rendent dans les chambres, transformés en acide sulfureux, 7 pour 100 s'échappent avec les gaz du four et 6 pour 100 restent dans la masse grillée. Les frais de grillage, dans le four Hasenclever-Helbig sont plus élevés de 1 fr. 90 c. par 1000 kilogrammes de blende brute que ceux du grillage dans les fours ordinaires.

Pour le second traitement des minerais, on a proposé de leur ajouter certaines substances; ainsi, d'après Schœntradt (3), on devrait associer la chaux à la calamine siliceuse. Aubé (4) ajoute 1 pour 100 de sulfure de calcium et prétend ainsi empêcher la coloration du blanc de

(1) Trainer. *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 143.
(2) *Zeitschrift der Vereins deutschen Ingenieure*, 1872, p. 505.
(3) Schœntradt. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVI, p. 61.
(4) Aubé. *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 397.

zinc, qui est due, paraît-il, à du sulfure de plomb entraîné. Wagner (1) a conseillé de chauffer la blende grillée avec de la bauxite, afin de décomposer le sulfate de zinc, dont la présence est constante dans le minerai.

Des communications fort intéressantes ont été faites par Simonnet (2) sur des expériences relatives au traitement des blendes argentifères; elles se résument en ceci, qu'en grillant la blende avec de la chaux ou du carbonate de soude il ne se perd point d'argent par évaporation.

Matériaux pour la construction des fours et des vases de distillation. — Une chose très-importante, à laquelle depuis quelque temps on prête une attention toute particulière, ce sont les matériaux dont sont confectionnés les fours et les vases de distillation. Pour ces derniers, on se sert d'un mélange de diverses argiles qui varie suivant la nature du minerai; ainsi, pour les minerais alcalins, on emploie des argiles aussi exemptes que possible de silice libre, mais qui en même temps sont réfractaires; pour les minerais silicatés on ajoute aux argiles de la farine de quartz, afin de leur communiquer une plus grande résistance au feu. On agit de même à l'égard des matériaux qui doivent servir à la construction du four; ils doivent renfermer aussi peu de silice libre que possible, sans quoi ils seraient détériorés par les vapeurs de zinc qui s'échappent en grande quantité dans le four.

Pour empêcher dès le commencement que les vapeurs de zinc ne traversent les pores des vases de distillation, on les vernit maintenant à l'intérieur. Ce vernissage s'exécute de diverses manières : Gatellier (3) a proposé une solution concentrée de sel marin. Mais le vernis se produit de lui-même par l'usage, de telle sorte qu'au bout d'un certain temps la perte, au commencement de l'opération, devient insignifiante.

Le choix des matériaux et de la forme des vases, ainsi que le soin apporté dans leur fabrication, ont eu pour conséquence de réduire à 16 ou 18 pour 100 la perte de zinc qui auparavant s'élevait à 30 pour 100.

Les vases de distillation sont toujours des moufles et des tubes, dont l'usage s'est conservé dans toutes les mines avec de légères modifications dans les dimensions ou la forme.

Généralement on place dans le four ou des tubes seuls (système belge) ou des moufles seuls (système silésien); cependant, dans ces derniers temps, on a fait usage d'une combinaison de ces deux sortes de vases (four mixte) qui, de l'avis des spécialistes, pourra être maintenue.

En Belgique, dans la très-grande généralité, on se sert exclusivement de fours à tubes; en Allemagne, au contraire, les fours à moufles sont employés presque sans exception. Ces derniers exigent moins d'ouvriers et une surveillance moins rigoureuse, parce que les moufles admettent des chargements plus grands que les tubes; c'est pour cette raison que le système silésien est préféré en Allemagne au système belge (4).

Fours pour le traitement du zinc. — Si la forme des vases distillatoires a peu varié, leur mode d'emplacement dans le four, ainsi que leur chauffage, ont reçu des perfectionnements importants.

Dans la plupart des usines, cependant, on emploie encore les anciens fours à grille, avec ou sans courant d'air inférieur ou supérieur, et ces fours ne font que peu à peu place aux fourneaux modernes. Parmi ces derniers, ii faut ranger les fours avec générateurs de gaz et ceux où se trouvent combinés des appareils de génération et de régénération.

Les fours belges, qui auparavant ne contenaient que 50 à 60 tubes, se construisent maintenant avec des dimensions si considérables qu'ils peuvent être pourvus de 128 à 150 tubes; ils sont reliés à un générateur ayant la forme de deux grilles étagées; l'air leur est amené par la disposition ordinaire.

A Moresnet (Vieille-Montagne), où ils ont été introduits, ces fours fonctionnent d'une ma-

(1) *Moniteur scientifique*, 1865, p. 343; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 197.
(2) Simonnet. *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 144.
(3) Gatellier. *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1868, p. 278; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 180.
(4) *Chemical News*, 1867, n° 397, p. 25.

nière satisfaisante. Cependant, dans cette même localité on conserve aussi, à côté des nouveaux fours, de petits fours de 70 tubes à chauffage ordinaire ; ils sont destinés au silicate de zinc indigène, pour le traitement duquel ils conviennent tout particulièrement. Ce minerai se réduit très-difficilement, et en même temps il est très-fusible, ce qui exige un traitement rapide. En raison de la bonne qualité du métal qu'il fournit, on tient à une extraction parfaite, sans s'arrêter à ce que les frais de la préparation sont plus élevés.

Dans la Silésie, où l'on a employé également des générateurs, les fours sont encore, en partie, conduits avec un courant d'air inférieur. Les fours à générateurs et régénérateurs séparés (système Siemens) n'ont pu s'acclimater en Belgique, et les gens du métier affirment que ce mode de chauffage ne convient pas pour le procédé belge.

Dans l'usine de Saint-Léonard, à Liége, on a expérimenté un chauffage à régénérateurs avec emploi de tubes de distillation ordinaires ; mais les résultats ayant été négatifs, on est revenu au mode de chauffage précédemment employé.

Il n'en est pas de même cependant des fours silésiens, où le système régénérateur s'est parfaitement maintenu (1). Des fours de ce genre fonctionnent dans la fabrique de zinc de Birkengang, près de Solberg, et fournissent de bons résultats, après avoir reçu quelques améliorations indiquées par l'expérience. Les mêmes fours doivent être introduits actuellement dans l'usine de Münsterbusch.

Malgré leur construction coûteuse et non compensée par une économie de combustible qu'on n'a pas encore constatée jusqu'à ce jour, ces fours sont plus avantageux que les fours ordinaires, parce qu'ils fournissent un rendement plus élevé de 2 pour 100. En effet, la perte de zinc qui, dans les fours ordinaires, est de 17 à 18 pour 100, n'est, dans les fours à générateurs, que de 15 à 16 pour 100. Dans ces fours, les moufles sont disposés, de chaque côté et dans le sens de la longueur, en deux rangs superposés et formés chacun par 18 moufles de $1^{m}.50$ de longueur ; de sorte que chaque four renferme $4 \times 18 = 72$ moufles. Les régénérateurs sont placés immédiatement au-dessous du four ; le générateur se trouve hors de l'usine, dans un emplacement spécial abrité par un toit.

L'air et les gaz arrivent dans le four en suivant la direction de sa longueur et par suite celle des moufles ; ils entrent tantôt près d'une paroi, tantôt près de la paroi opposée, pour chauffer alternativement les deux piles de moufles, puis les régénérateurs les conduisent dans la cheminée.

Les moufles ont leur forme ordinaire et ne diffèrent point de ceux des fours anciens.

Les fours de Boétius tiennent le milieu entre les fours à générateurs et ceux à système de régénération. Ces fours sont employés en Westphalie et dans les provinces rhénanes ; nommons, entre autres, les fabriques de zinc de Bergisch-Gladbach et de Stolberg. Le foyer et le générateur sont disposés immédiatement au-dessous du four. L'air nécessaire pour la combustion des gaz du générateur n'y pénètre pas directement ; il est forcé, avant d'y arriver, de traverser une série de canaux courant en zigzags dans la maçonnerie très-chaude, de sorte qu'il s'échauffe avant de se mêler aux gaz.

La grandeur des fours varie. Dans l'usine de Gladbach, ils sont à 144 moufles. On assure qu'ils utilisent complétement le combustible, de manière à en économiser 30 pour 100. En même temps la réduction du minerai serait parfaite et les moufles moins endommagés, à cause de l'égalité de la température.

Depuis un grand nombre d'années déjà on a fait, en Amérique et en Allemagne, des expériences fort coûteuses, dans le but de changer complétement le mode d'extraction du zinc ; il s'agissait notamment d'éviter la perte du métal, qui est toujours considérable dans le procédé actuel, et aussi de diminuer les frais de l'extraction ; mais ces tentatives sont restées sans succès, et l'on a dû revenir à l'ancien procédé qui, pour l'Amérique, est le procédé belge.

Ce furent surtout A. Müller et A. Leucauchez (1), ingénieurs civils à Paris, qui s'occupèrent

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 142 ; 1870, p. 142.

(2) Müller et Leucauchez : NOUVELLE MÉTHODE DE TRAITEMENT AU HAUT-FOURNEAU A CUVE, *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1862, p. 324 ; 1863, p. 281 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 152 ; 1863, p. 178.

de cette question; ils ont fait connaître leurs expériences dans une brochure qu'ils ont publiée sur ce sujet. Leur nouvelle méthode devait réaliser l'extraction directe du zinc par une opération continue. Ils se servaient, dans ce but, d'un haut-fourneau de $14^m.3$ de hauteur, que l'on chargeait par en haut, comme les hauts-fourneaux ordinaires, et qui était alimenté avec de l'air chaud. La réduction de l'oxyde de zinc se faisait au contact avec le combustible, et les gaz de la réaction, ainsi que la vapeur du métal, s'échappaient par des ouvertures situées à une hauteur de $3^m.75$ au-dessus des tuyères et se rendaient dans des chambres de condensation. Le plancher des chambres était incliné et aboutissait, par sa partie la plus basse, à un creuset dans lequel le zinc liquide se rassemblait. Les gaz qui quittaient les chambres étaient utilisés à échauffer l'air du soufflet. La partie supérieure du four, à une hauteur de $7^m.5$, était entourée d'un manteau plus large en pierres réfractaires, de sorte que cette partie ressemblait à une cornue placée verticalement; les gaz traversant l'espace intervallaire pouvaient porter les parois à la température de la réduction de l'oxyde de zinc; la partie inférieure du four, ayant $6^m.8$ de hauteur et pourvue d'un revêtement en matière réfractaire, servait d'espace de distillation.

Accarain (1) également a essayé d'employer, pour la distillation du zinc, des fours à coupole reliés à des chambres de condensation, mais ces essais ne réussirent pas plus que les précédents.

En 1866, F.-A. Thum (2) a fait construire à Bagilt, dans le Northwales, un fourneau pour le second traitement du zinc d'après le système belge; les gaz de l'espace de distillation s'échappent par des fentes et se rendent sur la sole d'un four à griller communiquant directement avec le fourneau; ils sont ainsi utilisés à griller, en présence d'un courant d'air, la blende réduite en poudre fine et tamisée. Dans cette disposition, évidemment, tout l'acide sulfureux est perdu.

Enfin, Ponsard (3) indique de désoxyder le minerai grillé sur la sole inclinée d'un fourneau à réverbère par des flammes de gaz réductrices et de conduire les vapeurs de zinc dans un appareil de condensation.

Blanc de zinc. — La préparation de l'oxyde de zinc par la combustion du métal s'opère de la manière ordinaire et aucune innovation bien importante n'y a été apportée. Mais on a réussi, dans les dix dernières années, à obtenir directement l'oxyde au moyen du minerai.

Des procédés pour cette préparation ont été publiés par W.-J. Tayler (4) et G. Darlington (5).

Le minerai grillé, c'est-à-dire l'oxyde de zinc, est chauffé au rouge sur la grille d'un four, sur laquelle on a d'abord étendu du combustible, charbon ou coke; puis on dirige un courant d'air sous la grille, que des portes fermant hermétiquement séparent de l'atmosphère extérieure. Lorsque le zinc commence à se volatiliser, les vapeurs, qui jusqu'à ce moment se rendaient dans une cheminée, sont conduites dans des chambres de condensation; mais, avant d'y pénétrer elles circulent dans un système de canaux très-fortement chauffés et accessibles à l'air; les particules de charbon et autres matières solides sont brûlées pendant ce trajet.

A Ougrée, près Liége, où le procédé de préparation direct, dit *procédé américain,* est pratiqué sur une très-grande échelle, il s'exécute de la manière suivante :

Les fours employés pour l'opération ont 5 mètres de longueur et $1^m.40$ de largeur. La sole est formée par des plaques de fonte de 0^m35 de largeur et de 1 mètre de longueur, percées de trous et reposant sur onze supports en fonte. Vingt de ces plaques, d'après les dimensions qu'on vient d'indiquer, composent la sole entière. Celle-ci, parfaitement horizontale, divise le four en deux parties, pourvues chacune de portes à fermeture hermétique, que l'on tient

(1) Thum. *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 157.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 170.
(3) *Polytechnisches Centralblatt*, 1873, p. 317; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 202.
(4) *Génie industriel*, 1861, t. I, p. 20.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 455.

fermées pendant l'opération. L'espace au-dessous de la sole est en communication avec un soufflet alimenté par un ventilateur.

On met du coke sur la sole, on l'allume au moyen du soufflet et on le porte à la plus haute température possible; puis on intercepte le courant d'air et on étend du minerai et de la houille maigre sur le coke incandescent; on ferme les portes, on bouche toutes les fentes et on fait de nouveau marcher le soufflet, mais lentement afin que des particules de charbon ne soient entraînées avec les vapeurs. Au bout d'une heure environ commencent la réduction et la vaporation du zinc; mais comme, dans cette phase de l'opération, beaucoup de poussière de charbon très-fine et des gaz étrangers se mêlent à la vapeur de zinc, on dirige cette vapeur, au moyen d'un tuyau de dégagement, dans des chambres spéciales, dans lesquelles elle se condense et forme un oxyde gris, le *gris de zinc*. Pendant ce temps, un second tuyau de dégagement, qui débouche dans des chambres destinées à condenser l'oxyde blanc, est fermé par une plaque infusible, jusqu'au moment où l'oxyde blanc commence à se dégager pur; à ce moment on ouvre ce tuyau et l'on ferme le premier.

L'oxyde de zinc, en sortant du four, reçoit encore de l'air par une branche de la soufflerie, afin d'oxyder les vapeurs de zinc métallique qui pourraient encore exister.

Le blanc de zinc formé est aspiré par un exhausteur du ventilateur disposé au centre des chambres de condensation; la partie non encore condensée est poussée avec les autres gaz dans des sacs de toile où la condensation s'achève. Les gaz, composés d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, s'échappent par les pores de la toile.

Les appareils de condensation de l'oxyde gris se composent de tubes de fer-blanc d'environ 80 mètres de longueur, 6 centimètres de diamètre et 3 millimètres d'épaisseur de paroi. Ces tubes montent et descendent en forme de zigzags; les ouvertures des extrémités inférieures des tubes montants sont fermées par des écrans mobiles qui permettent de les vider très-rapidement dans des vases placés au-dessous.

Le blanc de zinc se forme à une plus haute température que l'oxyde gris; les gaz qui se dégagent à ce moment sont donc plus chauds. On les conduit d'abord dans des tubes de fer-blanc de 80 mètres de longueur sur 6 centimètres de diamètre et de là dans une chambre en maçonnerie divisée par des cloisons, où ils se refroidissent et se raréfient et où la plus grande partie de l'oxyde de zinc se dépose. De cette chambre les gaz, encore chargés d'oxyde, se rendent dans d'autres tubes de 60 mètres de longueur, et finalement ils sont comprimés dans des sacs où tout l'oxyde de zinc se sépare.

Les sacs de toile ont 80 mètres de longueur et une section de 1 mètre sur $0^m.5$ ils sont disposés également en zigzags.

Les ventilateurs sont mis en mouvement par une machine à vapeur de vingt-quatre chevaux, qui suffit pour vingt ou vingt-quatre fours.

La réaction qui a lieu dans le four est très-simple. Le minerai réduit fournit de la vapeur de zinc que l'excès d'air transforme aussitôt en oxyde. Des observations faites sur cette opération dans des expériences spéciales ont montré que l'oxyde de carbone réduit avec une très-grande facilité l'oxyde de zinc, qui se volatilise à température de fusion du métal; on peut donc admettre que dans la préparation en grand c'est aussi l'oxyde de carbone qui est le principal agent de réduction.

Le coke de la première fournée est en fragments de la grosseur d'une noix; plus leurs dimensions sont uniformes, plus ils sont favorables à la marche de l'opération.

Auparavant il y avait dans le four un troisième tube de dégagement relié à une cheminée, pour donner issue à la fumée qui, au commencement de l'opération, se développe avec une grande abondance. Aujourd'hui on a supprimé ce tube et l'on fait sortir la fumée en ouvrant les portes du four.

Lorsque cette préparation est conduite régulièrement, après chaque opération on retire du four le minerai qui a servi et on nettoie soigneusement la grille des scories qui s'y sont déposées; puis on introduit du coke frais et, après une demi-heure environ, une nouvelle quantité de minerai.

Pour une fournée de 400 à 450 kilogrammes de minerai, mêlée de 50 pour 100 de houille maigre, on emploie environ 250 kilogrammes de coke. La durée de l'opération est de huit

heures, de sorte que dans les vingt-quatre heures on peut mettre en œuvre 1,200 à 1,350 kilogrammes de minerai. L'intensité du courant d'air correspond à une pression d'eau de 5cm.5 à 6 centimètres.

L'état de division du minerai importe beaucoup pour la marche de l'opération. Il faut un grain parfaitement déterminé pour que la rapidité de la réduction soit la plus grande possible. Une épaisseur de 1mm.5 à 2 millimètres répond à cette condition; les grains de cette dimension ne traversent pas les ouvertures de la grille.

Il faut aussi que le minerai renferme peu d'eau, 5 pour 100 au plus, autrement la vapeur d'eau refroidira notablement le four et souillera le produit des appareils de condensation. De toutes les observations faites jusqu'à présent, il résulte que la calamine non grillée est plus propre à cette opération que la calamine grillée.

Enfin, il faut avoir soin que les matériaux en contact avec la sole ne fondent pas de manière à former une croûte qui entraverait la régularité de l'opération.

Pour le reste, la conduite des fours et des autres appareils est simple et sûre et ne demande aucunes connaissances de la part des ouvriers.

Préparation de l'oxyde de zinc et du zinc métallique par voie humide. — Diverses méthodes ont été indiquées pour obtenir l'oxyde de zinc par voie humide, cet oxyde devant servir soit comme couleur de badigeon, soit pour être transformé en zinc métallique; ces méthodes ne sont pas restées dans la pratique.

La blende noire détériore les vases de distillation parce qu'elle contient du fer; pour pouvoir l'utiliser, cependant, on a, d'après Carnot (1), expérimenté à Freiberg le traitement suivant : La blende étant grillée, on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on précipite sa solution par un lait de chaux; on obtient ainsi de l'oxyde de zinc, avec lequel on procède de la manière ordinaire.

Jungkann (2) et Rube (3) ont proposé, le premier le chlorure de calcium et la tachydrite, le second l'acide sulfureux, pour le traitement de la calamine pauvre de Silésie et de la blende grillée.

Dans les usines de la Vieille-Montagne et de Stolberg, on a essayé également d'extraire le zinc des calamines pauvres au moyen du chlorure de calcium et de la tachydrite et en précipitant le chlorure de zinc formé par un lait de chaux; mais la dissolution de la calamine et la séparation du chlorure de zinc étaient si lentes qu'il a fallu renoncer au procédé. L'imperfection des procédés n'est d'ailleurs pas le seul inconvénient de la préparation par voie humide; l'oxyde ainsi obtenu est de mauvaise qualité pour la peinture; il se trouve dans un état moléculaire particulier par suite duquel il exige beaucoup d'huile et couvre mal.

Dans la fabrique Rhenania, on traite depuis plusieurs années une blende moulue qui renferme du carbonate de chaux en si grande quantité qu'on ne peut ni la griller directement, ni l'employer à aucun usage. On dissout ce carbonate de chaux dans les lessives acides de manganèse provenant de la préparation du chlore. On y introduit la blende par pelletées, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. On obtient ainsi la blende affranchie de calcaire et dont la richesse en zinc s'est élevée à 40 pour 100 par 8 pour 110 de sulfure de zinc; on la dessèche et on la grille comme la blende ordinaire.

Jœckel (4) a fait des communications sur le traitement de divers produits secondaires et résidus zincifères. On les dissout dans l'acide chlorhydrique, et on obtient soit du chlorure de zinc en évaporant, soit de l'oxyde en ajoutant de la chaux.

D'après W.-H. Chandler (5), le zinc mélangé de fer peut être débarrassé de ce métal en le faisant fondre dans des chaudières de fer, en l'échauffant jusque vers sa température de volatilisation et en le laissant se refroidir lentement. Pendant le refroidissement, il se sépare,

---

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 197.
(2) *Chem. News*, 1869, nos 494 et 250.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 139.
(4) *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1862, p. 305.
(5) *Chemical News*, 1860, t. XX, p. 175; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIV, p. 238.

sous forme cristalline, un alliage formé de 90.5 de zinc et 9.5 de fer qu'on enlève à mesure. De la même manière on affranchit le zinc du plomb.

La poussière de zinc, qui se forme en grande quantité pendant la distillation du métal, est très-employée, comme moyen de réduction, dans la teinture à l'indigo (1). Schwartz (2) et Liecke (3) la considèrent comme une excellente couleur pour peintures sur fer.

Le carbonate de zinc employé dans la peinture s'obtiendrait, d'après T. Rowan (4), au moyen d'un sel de zinc soluble et d'un carbonate alcalin terreux réagissant sous l'influence de la chaleur et de la pression. Daudenart et Verbert (5) le préparent en traitant le chlorure de zinc par la magnésie et l'acide carbonique.

Tableau statistique de la production de zinc en Europe (6).

Il a été produit :

En 1866	120,000 tonnes.
En 1867	124,000 —
En 1868	139,000 —

	1869	1870	1871	1872	1873
Silésie	37.600	36.500	30.000		32.000
Eschweiler	3.700	3.800	4.000		4.300
Stolberg.....................	7.600	7.000	7.000	56.000	8.000
Gladbach.....................	3.900	3.500	2.500		3.700
Iserlohn.....................	4.500	3.500	3.000		3.000
Nouvelle-Montagne...........	2.400	2.500	2.500		2.400
Vieille-Montagne.............	43.000	42.000	40.000	46.000	40.000
Austro-Belge.................	5.000	6.000	4.000		4.000
De Lamine....................	5.000	5.000	4.000		4.000
Austurienne..................	2.700	3.000	3.000	4.500	5.000
Angleterre...................	20.000	18.000	15.000	15.000	12.000
Autriche	1.500	1.000	1 000	3.000	2.000
Pologne......................	1.000	1.000	1.000		4.000
France.......................	3.000	2.000	2.000	4.500	5.000
Tonnes	140.000	134.000	119.000	129.000	124.500

La production en Amérique a été, en 1873, de 7,000 tonnes de zinc brut et 3,000 tonnes de zinc laminé, préparé directement dans les usines, plus une quantité de métal pour environ 6,000 tonnes de blanc de zinc.

La production diminue actuellement en Silésie et en Angleterre; elle augmente, au contraire, considérablement en France.

Dans les districts du Rhin et la Westphalie, ainsi qu'en Belgique, on constate plutôt une augmentation qu'une diminution de la production; en Amérique elle présente des fluctuations considérables, étant tantôt très-grande et tantôt très-faible.

La production en calamine s'élevait dans la Sardaigne, en 1873, à 73,200 tonnes de calamine calcinée et 18,500 tonnes de calamine brute, plus 700 tonnes de calamine galénifère.

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1861, p. 577 ; 1866, p. 590 ; 1868, p. 629.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 606.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 45 ; *Polytechnisches Centralblatt*, 1867, p. 133.
(4) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 1063.
(5) *Bulletin de la Société chimique*, 1874, t. XI, n° 6, p. 286.
(6) D'après les données de M. Landsberg, directeur général de la Compagnie de Stolberg.

CADMIUM

La préparation du cadmium semble être entièrement abandonnée en Allemagne; du moins, dans les usines rhénanes et westphaliennes ce métal n'est plus préparé.

D'après Stædler (1), on obtient le cadmium en Belgique, à Engis, par distillation répétée de la poussière de zinc obtenue pendant le traitement de la blende grillée. On y produit annuellement 110 kilogrammes de cadmium de première qualité et 50 kilogrammes de deuxième et troisième qualités, correspondant à 75 et 40 pour 100 de cadmium pur. Dans toute la Prusse, il ne se préparerait par an que 100 kilogrammes de cadmium.

Abel (2) a recommandé le cadmium pour divers alliages. L'amalgame de cadmium est employé par les dentistes pour le plombage des dents.

La fabrique de Schering, à Berlin, produit du sulfure de cadmium dont on fait usage pour colorer en jaune les savons de toilette; le sulfure trituré avec de l'huile est livré au commerce sous forme de pâte (3).

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

DE LA FABRICATION DES ALCOOLS DE FRUITS EN RUSSIE MÉRIDIONALE

(RAISINS SECS, CAROUBES, FIGUES, ETC.)

Nous avons reçu, il y a quelque temps de M. Melnikoff, technologue à Saint-Pétersbourg, un travail sur la fabrication des alcools de fruits en Russie méridionale. Nous allons extraire de ce travail quelques détails qui nous ont paru présenter de l'intérêt.

Il y a longtemps que l'on se livrait en Crimée et dans le Caucase à la fabrication d'une eau-de-vie particulière appelée *kisliarska*, et préparée à l'aide du jus de raisin. Cette eau-de-vie qui, en raison de son odeur spéciale et de son goût agréable et caractéristique, était d'un prix assez élevé, représentait à peu près le seul alcool de fruits produit dans ce pays. Ce n'est que depuis quelques années que s'est introduite en Russie méridionale la préparation d'alcools à l'aide des caroubes et des raisins secs, et cette industrie s'est développée avec une telle rapidité, qu'il existe aujourd'hui à Odessa onze fabriques travaillant par jour jusqu'à 20,000 kilogrammes de matériaux sucrés, et pouvant produire, chaque année, une quantité d'alcool représentant une valeur d'environ 3 millions de francs.

Outre les raisins secs et les raisins de Corinthe qui forment la base de la fabrication, on emploie une petite quantité de caroubes et de figues sèches. Tous ces fruits sont importés à Odessa de Turquie et de Grèce. Constantinople est leur marché principal.

Le traitement des matières premières se fait particulièrement en hiver, attendu que les chaleurs de l'été font trop aisément gâter les fruits et facilitent, en outre, le développement des insectes.

Pour fabriquer l'alcool, on commence par triturer les fruits, soit au mortier, soit, plus généralement, à l'aide d'un broyeur à cylindres. On jette ensuite les fruits triturés dans une grande cuve contenant de l'eau bouillante, dans la proportion de 100 kilogrammes de matière première pour 400 litres d'eau, et on maintient à l'ébullition pendant demi-heure, en brassant continuellement. On obtient ainsi un moût que l'on refroidit, à l'aide de glace, jusqu'à environ 30 ou 35 degrés, et que l'on introduit dans les cuves à fermentation.

Lorsque l'opération a lieu en été, on ne porte pas le liquide à l'ébullition, et l'on se contente de faire macérer les fruits pendant quelques heures, dans de l'eau chaude et non bouillante, puis on verse la masse, sans la laisser refroidir, dans la cuve à fermentation.

Dans les deux cas, la fermentation dure environ sept jours. Le ferment que l'on emploie

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIII, p. 286; *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 359 *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 132.

(2) *Chemical News*, 1871, n° 612, p. 86.

(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 315.

pour la provoquer est la levûre de bière. On ajoute 10 parties de cette levûre à 90 parties de moût de fruits, on laisse fermenter vingt-quatre heures, et c'est ce liquide que l'on verse dans les cuves à fermentation. Souvent même, on remplace ce mélange préparé exprès par une certaine quantité de liquide puisé dans une cuve en pleine fermentation.

La fermentation est terminée quand le liquide marque 0° Baumé, et l'on procède alors à la distillation dans un appareil du système Halle, généralement adopté en Allemagne. Avec cet appareil, 40 livres russes de raisins secs donnent en général 30 livres de liquide alcoolique contenant, en volume, de 40 à 43 pour 100 d'alcool. Les caroubes donnent de l'alcool à 25 ou 28 pour 100. Ces rendements sont inférieurs à ce qu'ils devraient être, et cela est dû à plusieurs causes. En premier lieu, il peut se produire dans les fruits une fermentation acide qui diminue d'autant la quantité d'alcool produit ; ensuite, la levûre employée étant la levûre de bière, nourrie sur du moût de fruits, est très-pauvre en principes azotés, et manque pour cela d'activité; enfin, les pulpes de raisins que l'on introduit dans l'appareil distillatoire avec le reste du moût fermenté rendent la fermentation irrégulière. Il faudrait, d'après M. Melnikoff, pour remédier à ces inconvénients, ajouter de la craie au moût, afin de saturer l'acide, faire toujours bouillir ce moût pour tuer le ferment acétique, nourrir la levûre sur du moût de blé (ce que malheureusement ne permettent pas les lois de l'accise russe), et, enfin, séparer avant la distillation, à l'aide de filtres-presses, les pulpes du moût.

L'auteur établit comme suit le compte de fabrication de l'alcool de fruits à Odessa :

1000 kilogrammes de raisins secs	432 francs.
Main-d'œuvre pour vingt-quatre heures à 2 fr. 50 c. par tête	15 —
Surveillants et commis	5 —
Droits d'accise	20 —
Combustible	10 —
Levûre	15 —
Menus frais	10 —
Intérêt du capital, assurance, etc	5 —
TOTAL	512 francs.

Ces 1000 kilogrammes de raisins secs fournissent pour environ 600 francs d'alcool. Le traitement de 1000 kilogrammes de raisins secs donne donc un bénéfice de 88 francs. Ce chiffre s'applique à la fabrication telle qu'elle est conduite actuellement, et, d'après l'auteur, il pourrait être encore élevé en prenant les précautions indiquées plus haut.

Mentionnons, en terminant, que l'alcool de fruits n'est pas le seul que l'on produise en Russie : la fabrication des alcools de blé, de seigle, de maïs, de pommes de terre y est, au contraire, très-développée et fort prospère, puisqu'elle rapporte chaque année au gouvernement russe près de 5 millions de francs de droits d'accise.

RENSEIGNEMENTS

Au sujet de la boussole circulaire de M. Émile Duchemin.

On lit dans la *Revue maritime et coloniale* : « Dans notre précédent numéro, p. 732, à l'article des expériences qui ont eu lieu sur les diverses boussoles nautiques, et notamment sur celle de M. Émile Duchemin, il était question du procédé d'aimantation de cet auteur. Le département de la marine de l'État, dans la commande de boussoles à aimants circulaires qu'il vient de faire à M. Ruhmkorff, a eu soin de demander que la signature authentique de l'inventeur, dûment déposée, conformément à la loi du 23 juin 1857, certifiât sur les anneaux de ses boussoles que l'aimantation a été pratiquée par ses soins. C'est une garantie de bonne fabrication qui met à l'abri contre toute erreur ou contre les dangers de la contrefaçon, et qu'on ne saurait trop recommander aux marins qui seraient tentés de profiter des résultats des expériences si concluantes publiées par la *Revue maritime et coloniale.* »

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE HACHETTE ET COMP., ÉDITEURS, 79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN.

Agenda du chimiste à l'usage des ingénieurs, physiciens, chimistes, fabricants de produits chimiques, pharmaciens, essayeurs du commerce, distillateurs, agriculteurs, fabricants de sucre, teinturiers, photographes, etc. — 1 vol. in-18 de 262 pages, avec feuillets blancs à la fin. — Cartonné à l'anglaise. — Prix : 2 fr. 50.

Ce petit volume, depuis longtemps désiré en France, vient enfin de paraître. Il est dû à la collaboration des élèves du laboratoire de M. Wurtz et n'a pas occupé moins de quatre personnes pour la vérification de tous les tableaux et les calculs à faire.

M. Wurtz seul a pu décider l'éditeur Hachette à sacrifier près de *douze mille francs* pour mettre ce volume sur ses pieds, et cependant le travail des auteurs (il n'y a que la jeunesse pour travailler avec un tel désintéressement) a été gratuit pour le moment. Il faut avoir fait imprimer soi-même et connaître un peu les difficultés du métier pour savoir le mal qu'a dû avoir le metteur en pages pour aligner en un si petit format tous les tableaux que contient ce volume.

Nous ne connaissons pas l'artiste habile qui a résolu toutes ces difficultés, mais nous pensons que si un jour les auteurs se font connaître son nom figurera avec le leur.

L'ouvrage, dont M. Wurtz a signé la préface, n'a besoin que d'être connu pour aller dans toutes les mains de ceux auxquels il est destiné et auxquels il rendra des services incontestables.

Nous n'osons pas, cependant, le recommander aux pharmaciens, ce volume n'étant pas signé DORVAULT, et ces derniers n'achetant en librairie que ce qui porte cette marque de fabrique :

Officine, — Union pharmaceutique, — Prix courant,

ce sont aujourd'hui les Évangiles et les Classiques des pharmaciens français ! ! !

Voici comment M. Wurtz s'est exprimé sur l'ouvrage de ses élèves, qu'il a dû guider naturellement :

« Voici un petit livre qui rendra service aux chimistes. Ils y trouveront un nombre immense de renseignements patiemment extraits d'ouvrages volumineux, de Mémoires épars et condensés ici sous une forme concise dans 368 tableaux. Dans ces tableaux, chaque chiffre est un fait déduit d'expériences exactes, et les faits, on ne saurait assez le répéter, sont la base de la science. En dehors de ce terrain solide, nul guide pour l'expérimentation, nulle sécurité pour la théorie. C'est donc avec un soin tout particulier que les constantes expérimentales, accumulées avec ordre et méthode dans ces pages compactes, ont été triées, réunies, collationnées. Le lecteur y remarquera sans peine la correction et l'abondance des informations, la clarté des descriptions, la simplicité du plan.

« Cet ouvrage est divisé en trois chapitres.

« Le premier comprend les documents physiques et mathématiques. Le second comprend des documents relatifs à la chimie pure, et le chapitre III les renseignements relatifs à la chimie appliquée à l'industrie. Ce sont d'abord la description du procédé hydrotimétrique pour l'analyse sommaire des eaux, des indications diverses concernant la préparation des liqueurs titrées, les essais alcalimétriques, les essais des métaux usuels, principalement de l'argent et de l'or; la composition de divers alliages, la chlorométrie, et, plus loin, l'analyse du lait et de l'urine. Viennent ensuite des documents qui concernent diverses industries, telles que verrerie, céramique, industrie des poudres et matières explosives, des matières grasses, des sucres et fécules, des alcools, vins et vinaigres, des papiers et fibres textiles, des matières colorantes, etc. »

Histoire des plantes; par H. Baillon, professeur d'histoire naturelle à la Faculté de médecine.

Le sixième volume de ce magnifique ouvrage vient de paraître également chez Hachette et Comp. Il contient les familles suivantes : Celastracées, Rhamnacées, Penœacées, Thyméleacées, Ulmacées, Castanéacées, Rhizophoracées, Myrtacées, Hypéricacées, Clusiacées, Lythrariacées, Onagrariacées, Balanophoracées.

Ce volume, grand in-8 de 526 pages, est accompagné de 488 figures dessinées par Faguet. — Prix : 25 francs.

Le Dictionnaire de botanique, autre tour de force du même auteur, en est à sa cinquième livraison; des gravures splendides accompagnent, comme d'habitude, cette livraison. — Prix : 5 francs.

L'année scientifique et industrielle; par L. Figuier. — Vingtième année (1876). 1 vol. in-18 de 576 pages. — Prix : 3 fr. 50.

Table des vingt premiers volumes (1857-1877) de l'*Année scientifique* de L. Figuier.

Ce volume, de 290 pages, est précédé d'une causerie de l'auteur avec ses souscripteurs fort instructive et même amusante, et où il nous apprend qu'il a enterré les annuaires de tous ses imitateurs, et que le tirage de sa Revue annuelle est aujourd'hui de 15,000 exemplaires. Avec un pareil succès, il est inutile de s'étendre beaucoup sur le mérite et l'utilité des publications de M. L. Figuier, le grand vulgarisateur de notre époque.

Librairie Germer-Baillière, 108, boulevard Saint-Germain.

L'espèce humaine; par A. de Quatrefages, membre de l'Institut, professeur d'anthropologie au Museum d'histoire naturelle. — 1 vol. in-8° de 368 pages. — Cartonné en toile anglaise. — 2e tirage. — Prix : 6 francs.

Le son et la musique; par P. Blaserna, professeur à l'Université de Rome, suivis des causes physiologiques de l'harmonie musicale, par H. Helmholtz. — Avec 50 figures dans le texte. — 1 vol. in-8° de 208 pages. — Cartonné en toile anglaise. — Prix : 6 francs.

Librairie G. Masson, 10, rue Hautefeuille.

Rapport sur les médicaments nouveaux, fait à la Société de Pharmacie de Paris; par une Commission composée de MM. Baudrimont, Gobley, Marais, Schæuffèle et Petit, rapporteur. — 1 vol. in-8°, cartonné, de 68 pages. — Prix : 1 fr. 25 c. (1877).

Librairie F. Savy, boulevard Saint-Germain, 77 (près la rue Hautefeuille).

Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie. — Guide pratique pour les recherches cliniques; par M. F. Hoppe-Seyler, professeur à l'Université de Strasbourg, traduit de l'allemand sur la quatrième édition, et annoté par M. F. Schlagdenhauffen, professeur à l'École supérieure de pharmacie, agrégé de la Faculté de médecine de Nancy. — Paris 1877, 1 vol. gr. in-8° de 550 pages avec figures intercalées dans le texte. — Prix : 10 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

78083 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

429e Livraison. SEPTEMBRE Année 1877

SOMMAIRE

Pages.

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*) ... 883

L'industrie des corps gras et la glycérine ; par le docteur Karl Kraut. — Le plomb ; par M. C. Rammelsberg ... 883

De la constitution de l'outremer; par Jul. Philipp ... 906

Sur les équivalents chimiques et les poids atomiques, comme base d'un système de notation ; par C. Marignac ... 920

Observations sur les équivalents chimiques, comparés aux éléments corpusculaires ; par A. Baudrimont ... 926

Comptes-rendus des journaux étrangers; par M. Reverdin ... 935

Transformation de l'aurine en rosaniline ; par MM. R.-S. Dale et C. Schorlemmer. — Préparation de l'acide propionique au moyen du propionitrile ; par MM. H. Beckurts et R. Otto. — Nouveau mode de formation des anhydrides acides ; par M. H. Anschutz. — Action des déshydratants sur les anhydrides acides ; par MM. A. Michael et S. Gabriel. — Sur le furfurol ; par M. Ad. Baeyer. — Préparation d'un acide disulfotoluslique ; par MM. R. Gnehem et K. Toirer ... 935

L'analyse de la graisse du beurre, considérée surtout au point de vue de la découverte et du dosage des graisses étrangères ; par M. Otto Herner ... 941

Charbon et septicémie; par MM. Pasteur et Joubert ... 946

Etiologie des maladies charbonneuses; par M. Colin ... 955

La Commission de l'Académie des sciences et les expériences de MM. Pasteur et Bastian ... 959

Note au sujet de l'expérience du docteur Bastian relative à l'urine neutralisée par la potasse ; par M. Pasteur ... 961

Académie des sciences ... 963

SÉANCE DU 16 JUILLET. — Charbon et septicémie ; par MM. Pasteur et Joubert. — M. Dumas et l'acide salicylique. — Réclamation de M. Quesneville. — Le *Compte-rendu* muet sur cette réclamation. — M. Van Tieghem désigné pour faire partie de la Commission Bastian. — Prix de 2,000 francs à M. de Parville. — Sur les vapeurs

Pages.

des alcoolates de chloral; par M. L. Troost. — Action de la lumière sur l'acide iodhydrique; par M. C. Lemoine. — Sur un nouveau dérivé de l'indigotine; par M. P. Schutzenberger. — De la nature des acides contenus dans le suc gastrique; par M. Ch. Richet. — Numération des globules du sang dans la diphtérie. — Expériences de M. Feltz sur le sang putréfié, etc., etc. 963

Séance du 23 juillet. — Fixation de l'azote sur les matières organiques et formation de l'ozone sous l'influence des faibles tensions électriques; par M. Berthelot. — Sur l'expérience de M. Bastian; par M. Pasteur. — Degré d'efficacité du sulfure de carbone; par M. Boiteau. — Le phylloxera à Neuchâtel. — Sur l'aimantation des plaques circulaires; par M. E. Duter. — Réclamation de M. E. Duchemin. — De l'électrolyse de l'acide sulfureux; par M. A. Guerout. — Critique de M. de Lesseps et de M. d'Abbadie contre les assertions de M. Cosson au sujet de la mer intérieure en Algérie. — Sur la densité de vapeur des sulfhydrates d'ammoniaque; par M. A. Horstmann. — Sur la nature des gaz contenus dans les tissus des fruits; par M. Livache, etc., etc. 966

Séance du 30 juillet. — Observations sur les équivalents chimiques comparés aux éléments corpusculaires; par M. A. Baudrimont. — Sur la séparation du fer, du chrome et de l'uranium; par M. A. Ditte. — Sur le sang dont la virulence résiste à l'action de l'oxygène comprimé et à celle de l'alcool; par M. P. Bert, etc., etc. 969

Séance du 6 aout. — Verre cristallisé obtenu par M. Videau. — M. Dumas présente le volume de l'Association française. — Le petit volume de M. Husson sur le vin. — Sur les catéchines; par M. A. Gautier. — Le chloroforme n'a pas d'action sur la septicité du sang putréfié; par M. V. Feltz, etc., etc. 971

Séance du 13 aout. — Reproduction par la photographie des grains de riz de la surface solaire; par M. Janssen. — Sur la vapeur de l'hydrate de chloral; par M. Troost. — Sur quelques propriétés du sulfure de cadmium; par M. A. Ditte. — Des pyrophosphates en thérapeutique; par MM. Paquelin et Jolly. — Sur l'action physiologique du pao-pereira; par MM. Bochefontaine et C. de Freitas, etc., etc... 972

Sources de l'oxyde de carbone; par M. A. Lorin 974

Revue de physique; par M. R. Radau 980

Magnétisme du nickel et du cobalt. — Chaleur et rayons lumineux. — Influence de la lumière sur les bactéries. — Théorie des résonnateurs. — Traité d'électricité statique; par M. E. Mascart. — Le ciel; par Amédée Guillemin 980

Nouvelles matières colorantes 985

Réclamation, brevet et additions au brevet; par MM. E. Wilm, G. Bouchardat et Ch. Girard 985

Association française pour l'avancement des sciences, sixième session 987

Sur l'iodure d'amidon. Théorie de la décoloration par la chaleur et de la recoloration par le refroidissement; par M. H. Pellet 988

Note au sujet des vins platrés; par M. Marty 990

Variétés 991

Librairie Hachette et Comp., éditeurs, 79, boulevard Saint-Germain.

Agenda du chimiste à l'usage des ingénieurs, physiciens, chimistes, fabricants de produits chimiques, pharmaciens, essayeurs du commerce, distillateurs, agriculteurs, fabricants de sucre, teinturiers, photographes, etc. — 1 vol. in-18 de 262 pages, avec feuillets blancs à la fin. — Cartonné à l'anglaise. — Prix : 2 fr. 50.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31; février, p. 198; mars, p. 268; avril, p. 380; mai, p. 459; juin, p. 608; juillet, p. 737, et août, p. 869.

L'industrie des corps gras et la glycérine.

Par le docteur Karl Kraut.
Professeur de chimie à l'École polytechnique de Hanovre.

Il y a cinquante années (1875) que l'on fait usage de la bougie de stéarine. Sa première apparition est signalée par les brevets que prirent Gay-Lussac et Chevreul (1) d'une part, Cambacérès (2) de l'autre, en 1825. Voici à peu près les termes du brevet : « Personne n'ayant encore songé, pour l'éclairage, à employer les corps gras séparés du savon, nous prenons brevet relativement à cette application; nous pensons à les employer soit seuls, soit mélangés entre eux, ou en même temps avec des corps non saponifiés, tels que la cire et le blanc de baleine. Les corps liquides extraits du savon seront transformés en savons. »

Les travaux scientifiques de Chevreul, quelque vastes, quelque riches, quelque admirables qu'ils soient dans leurs résultats et leurs conséquences, n'ont pas été le dernier mot, car l'industrie pouvait encore s'élever plus haut. Six ans plus tard, un homme dont le nom est resté étroitement attaché aux progrès de l'industrie de la stéarine s'est efforcé de corriger les défauts que le procédé de saponification tenait des laboratoires où elle avait pris naissance : Ad. de Milly, en 1831 (3), substitue au procédé de Chevreul, consistant à décomposer les graisses par les alcalis, le procédé de saponification par la chaux; il créa ainsi l'industrie de la stéarine; il la rendit propre à tirer parti des progrès de la mécanique appliquée à la chimie et lui permit de soutenir glorieusement la concurrence d'abord du suif, du blanc de baleine, de la cire, plus tard de la paraffine et de la cérasine. Malgré le grand nombre des nouvelles matières éclairantes et leur richesse, la bougie stéarique l'emporte, et chaque année la consommation augmente dans tous les pays civilisés.

Ce qui a facilité, sinon déterminé son succès définitif, c'est que l'on a appris à conduire la décomposition des graisses de telle sorte que les produits séparés sont, totalement ou en partie, obtenus à l'état libre, ainsi qu'à utiliser et à purifier le troisième produit que l'on obtient, en outre, de l'acide stéarique et de l'acide oléique, je veux parler de la glycérine, qui était dédaignée au début.

Les expositions universelles qui précédèrent celle de Vienne, je veux dire les expositions de Londres et de Paris, ont donné lieu à des rapports (4) qui nous fournissent une image vivante des progrès de la fabrication de la stéarine jusqu'à 1867.

---

(1) Gay-Lussac et Chevreul. *Brevets d'invention*, t. XLI, p. 392; voyez aussi Malepeyre. *Handbuch der Fabrikation der Stearinkerzen.* Quedlinburg et Leipzig, 1853, p. 109.

(2) Cambacérès. *Handbuch der Fabrikation der Stearinkerzen*, t. XLI, p. 396; 10 février 1825.

(3) C'est ce que nous annonce L. Smith (*Rapports du Jury international*, Paris, 1868, t. VI, p. 176). Ce qui contredit cette indication, c'est que le compte-rendu de l'Exposition de Paris de 1834 (Flachat, *l'Industrie*, etc. Paris, 1834, p. 120) connaît seulement la séparation de l'acide stéarique précipité du savon de potasse et ne mentionne pas Milly ou les bougies de l'Étoile. Selon Hermann (*Die Industrieausstelung, zu Paris, 1839.* Nürnberg, 1840, p. 265), Milly avait déjà exposé en 1827 des bougies de stéarine; selon les rapports du jury central (Paris, 1844, t. II, p. 810), il obtint la médaille d'or en 1839.

(4) London 1862. *Reports by the Juries.* London, 1863, cl. IV, section A; *Rapports du Jury international.* Paris, 1862, t. II, p. 199; Paris, 1867. *Rapports du Jury international.* Paris, 1868, t. VI, p. 174, compte-rendu par L. Smith; t. VII, p. 166, compte-rendu par A. Fourcade; t. VIII, p. 381, compte-rendu par Motard.

Ces comptes-rendus nous apprennent que la saponification à la chaux par le procédé Milly dans des cuves ouvertes ou fermées où l'on employait de 14 à 17 pour 100 de chaux fut presque exclusivement employée jusqu'en 1845, et qu'en 1867 elle n'était pas encore tout à fait abandonnée. Maintenant on y a, paraît-il, renoncé partout (1).

La saponification en autoclave, avec addition de 2 ou 4 pour 100 de chaux à 70 degrés, est beaucoup plus répandue; elle a été indiquée par Milly et Motard en 1854 (2), perfectionnée par Milly en 1855 ; elle est pratiquée encore aujourd'hui dans les fabriques allemandes, autrichiennes, françaises et italiennes, presque de la même manière que l'a indiqué Milly en 1855 (3) aux juges de l'Exposition de Paris, et comme elle est décrite dans le *Traité de technologie* (*Handbuch der Technologie*) de Wagner et dans beaucoup d'autres ouvrages (4). Pour l'industrie locale, qui trouve occasion d'acheter du suif à bon marché et qui le met en œuvre soit seul, soit additionné d'huile de palme, pour cette industrie, qui se rattache à la fabrication des savons, il n'y a pas urgence d'abandonner ce procédé, puisque le public sait apprécier une bougie de stéarine exempte d'oléine. Un des points faibles de cette méthode, c'est que la saponification par la chaux est généralement incomplète (5). Par l'effet de l'oléine neutre contenue dans l'acide oléique s'écoulant des presses, une grande quantité d'acide stéarique reste en dissolution et partant est perdue pour la fabrication des bougies, si l'on ne fait pas rentrer dans la fabrication tout au moins les produits qui sont exprimés par la presse à chaux et que l'on désigne dans les usines par le nom de *margarine*. Dans ce cas, ces produits s'accumulent progressivement ; ils entravent l'extraction des acides gras par la pression et occasionnent un nouveau travail. En outre, la coloration de l'acide oléique obtenu dans les autoclaves impose aux fabricants la nécessité d'extraire l'acide oléique par une pression plus complète qu'il n'est nécessaire selon d'autres méthodes donnant un acide moins coloré. Pour ces deux causes, la saponification par la chaux fournit moins de substance propre à la fabrication des bougies que la saponification par l'acide sulfurique combinée avec la distillation (6).

L'idée de décomposer les graisses neutres par la vapeur surchauffée sans addition d'acides ou d'alcalis se produisit presque en même temps que le procédé de Milly. Tilghman (7) et Melsens (8), indépendamment l'un de l'autre, introduisirent cette méthode dans l'industrie et obtinrent des succès passagers ; ils faisaient usage de l'appareil construit par Wright et Fouché (9). Ce procédé est-il encore employé quelque part ? Nous l'ignorons. Stas (10), en 1863,

---

(1) La dernière fabrique qui, à ma connaissance, travaillait d'après ce système, a été fermée en 1872.

(2) Milly et Motard. *Brevets d'invention*, t. LII, p. 505.

(3) Selon J. Pelouze. *Comptes-rendus*, t. XLI, p. 973.

(4) *Handbuch der chemischen Technologie* de Wagner. 9e édit. Leipzig, 1873, p. 319 ; Payen. *Précis de chimie industrielle*, 5e édit. Paris, 1867, t. II, p. 785.

(5) Selon H.-L. Buff (*Dissertation* [Ueber die Fette.....] *sur les graisses et la fabrication des acides gras et de la glycérine*. Gœttingen, 1863), l'alcali qui se trouve avec la chaux agit très-favorablement sur la saponification. Buff pense que la présence de cet alcali est nécessaire pour la saponification en autoclaves. Cette hypothèse ne s'est pas confirmée. Comment Buff l'a-t-il conçue ? Il opérait dans des conditions différentes. De là, sans doute, l'origine de cette hypothèse.

(6) C'est à M. Fr. Bornemann, fabricant de stéarine à Verden an der Aller, que je suis redevable de ces renseignements acquis par l'expérience. — Bolley. *Schweizerische Polytechnische Zeitschrift*, 1866, p. 27 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 653) est tenté, lui aussi, d'expliquer de la même manière le rendement supérieur de la saponification par l'acide sulfurique.

(7) R.-A. Tilghmann. Brevet du 9 janvier 1854, n° 47.

(8) L.-H.-F. Melsens. Brevet du 18 décembre 1854, n° 2666.

(9) Une description de cet appareil se trouve dans les *Rapports du Jury international* (Paris, 1868, t. VIII, p. 384) et dans le *Handbuch* de Wagner (9e édit., t. II, p. 322). Voir, dans le *Wagner's Jahresbericht* (1863, p. 664) les renseignements fournis par Cloëz sur les résultats obtenus à l'aide de cet appareil. L. Drove aussi (*Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVII, p. 76 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 703) a construit un appareil affecté à cette décomposition. Perutz (*Wochenschrift des niederœsterreichischen Gewerbevereins*, 1868, p. 284) parle de cet appareil.

(10) J.-S. Stas. *Rapports belges de l'Exposition de Londres*, 1862. Bruxelles, 1863 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 628.

annonçait que les fabricants de Vienne opéraient ainsi. Il est certain que deux ans plus tard ces mêmes fabricants avaient adopté les autoclaves de Milly (1). Des recherches publiées par Birnbaum (2), en 1874, il résulte que jusqu'alors, dans une fabrique de l'Allemagne du Sud, on opérait principalement par la méthode de Tilghman, mais que, même sous une pression de 14 atmosphères, au bout de sept ou dix heures de travail, la décomposition du suif n'était pas encore complète. Ces circonstances et le danger que présentent de telles pressions firent renoncer à la saponification par l'acide sulfurique.

Si, après avoir fait réagir l'eau surchauffée, on distille dans de la vapeur d'eau également surchauffée, la décomposition des graisses est complète, mais le produit, particulièrement l'acide oléique, n'est pas d'aussi bonne qualité que celui de la saponification par la chaux. Wilson et Payne (3) ont eu recours à ce procédé pour tirer parti de l'huile de palme; il n'a été employé, à notre connaissance, que dans les *Belmont Works* de la *Price patent candle Company* de Battersea (London), et transitoirement. Bien plus souvent la distillation est précédée d'un traitement par l'acide sulfurique; c'est ainsi que l'on opère actuellement dans la fabrique que nous venons de nommer. La saponification par l'acide sulfurique, considérée comme opération préliminaire, s'exécute de manières très-diverses. C'est à elle que se rapportent la plupart des perfectionnements qui ont été imaginés dans les dix dernières années.

La France et l'Angleterre s'attribuent toutes deux l'honneur de la découverte de ce procédé. La première cite les travaux de Frémy, de Melsens et de Dubrunfaut (4); la seconde, plus autorisée dans ses réclamations, énumère les brevets de Jones, de Wilson et de Gwynne (5). Il est certain que, au début, on employait, dans les deux pays, de très-grandes quantités d'acide sulfurique et qu'on le laissait plusieurs heures en contact avec la graisse; mais on décomposait ainsi, avec la glycérine, une partie des acides gras, surtout l'acide oléique. Au commencement, on était descendu à 5.5 pour 100 d'acide sulfurique dans les *Price patent candle Works* (6), mais on faisait agir cet acide entre 170 et 176 degrés sur l'huile de palme. On obtenait ainsi une masse noire, solide, qu'on lavait et qu'on distillait entre 290 et 300 degrés, en y introduisant de la vapeur surchauffée. Les premiers produits servaient directement à la fabrication, les autres étaient soumis à l'action de la presse et distillés encore une fois. Dans la fabrique que nous venons de nommer, l'acide sulfurique fut abandonné complétement pendant un certain temps et remplacé par la distillation opérée au moyen de la vapeur surchauffée dont nous avons dit quelques mots plus haut. Milly inventa alors un procédé destiné à éviter la coloration des acides gras solides, ainsi que la décomposition de l'acide oléique, et à permettre d'éviter la distillation d'une partie de ces acides. Selon Fourcade (7), il chauffe les graisses à 120 degrés, il y fait couler 6 pour 100 d'acide sulfurique à 66° Baumé, il mélange et il étend, au bout de deux minutes, avec de l'eau bouillante. Les acides gras complétement lavés sont comprimés deux fois et fournissent, d'une part, des tourteaux blancs directement utilisables, d'autre part, un acide oléique coloré que l'on distille à part. Ce procédé réunirait les avantages des deux méthodes : rendement total en matières propres à la fabrication des bougies plus considérable que celui de la saponification par la chaux, la partie non distillée des acides gras possédant du reste l'excellente qualité de l'acide stéarique obtenu dans les autoclaves.

---

(1) La fabrique de bougies, système Milly, de F.-A. Sarges fils et Comp., à Vienne, saponifiait par la chaux en 1838 ; elle adopta la distillation en 1850, la décomposition dans l'appareil de Fouché et Wright en 1858, enfin les autoclaves de Milly en 1865.

(2) K. Birnbaum. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXIV, p. 56 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 967.

(3) G.-F. Wilson et G. Payne. Brevet du 24 juillet 1854, n° 1624.

(4) *Rapports du Jury international*. Paris, 1868, t. VIII, p. 386.

(5) W.-C. Jones et G.-F. Wilson. Brevet du 8 décembre 1842, n° 9542 ; G. Gwynne et G.-F. Wilson. Brevets du 28 décembre 1843, n° 10000, et du 20 mai 1844, n° 10191 ; G.-F. Wilson, G. Gwynne et J.-P. Wilson. Brevet du 31 octobre 1844, n° 10371.

(6) *Londoner Ausstellungsbericht*, t. III, p. 492 ; Ch.-H. Schmidt. *Kerzenfabrication*. Weimar, 1863, p. 273.

(7) *Rapports du Jury international*. Paris, 1868, t. VII, p. 170. Compte-rendu de Balard, dans le *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1867, p. 549 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 694.

Toutefois, il est difficile de comprendre le procédé de Milly, à moins de lire entre les lignes et d'admettre que les opérations indiquées seulement jouent un rôle important dans ce système. On se demandera tout d'abord comment 6 pour 100 d'acide sulfurique peuvent saponifier la graisse (1), c'est-à-dire la dédoubler en lui faisant absorber de l'eau, si l'on ne commence pas par chauffer cette graisse en y faisant passer de la vapeur d'eau. En outre, les 6 pour 100 d'acide sulfurique déjà étendu sont-ils encore en état de former de l'acide sulfoglycérique ou, suivant d'autres chimistes, de l'acide sulfo-oléique? Que l'on se souvienne des phénomènes qui apparaissent quand on mélange les graisses avec l'acide sulfurique, puis avec l'eau (2), et on sera conduit à admettre que la dilution susdite avec de l'eau bouillante et le lavage consécutif sont conduits de telle sorte que, dans ces opérations, il puisse y avoir encore saponification, ou bien que la graisse neutre, sous l'influence d'un court traitement par l'acide sulfurique concentré, a subi une modification par suite de laquelle elle peut être décomposée par l'eau seulement. La première de ces hypothèses est appuyée par d'anciennes expériences dues à Stas (3); la seconde est vivement défendue par Bock (4).

Déjà en 1862 Roubaix-Jenar et Janessens, à Cureghem, près de Bruxelles, avaient appliqué un procédé de saponification rapide, analogue à celui qui porte le nom de Milly. On faisait lentement couler de 3 $^3/_4$ à 4 pour 100 d'acide sulfurique, préalablement chauffé à 100 degrés, dans un mélange à parties égales de suif et d'huile de palme chauffé entre 110 et 115 degrés; on agitait dix minutes, on laissait déposer, on séparait par décantation le goudron du liquide, on versait ce dernier dans $^2/_5$ de son volume d'eau, et l'on faisait bouillir pendant deux heures. Stas constata, par des essais répétés exécutés sur une grande échelle, que le simple contact entre la graisse et l'acide, dans ces circonstances, ne suffit pas pour produire la saponification, mais que la masse incomplétement attaquée se décompose suffisamment, sous l'influence de l'ébullition avec l'eau et l'acide. Il obtint une saponification complète en chauffant, pendant huit heures, à 115 degrés, 1000 kilogrammes de matières grasses (parties égales de suif et d'huile de palme) avec 10 pour 100 d'acide sulfurique à 40° Baumé, ce qui correspond à 4.8 pour 100 d'acide à 66 degrés, et en faisant ensuite bouillir ce mélange, pendant deux heures, avec $^1/_5$ de son volume d'eau. Il fut impossible d'éviter complétement la formation de goudron, mais on parvint à la réduire à 1.85 pour 100; seulement la distillation ultérieure des acides gras produisit encore une perte de 5 pour 100, de sorte que le rendement total ne s'éleva pas au delà de 91.7 pour 100.

Tandis que, selon Milly, à en juger d'après la description de son système, la saponification est déjà effectuée par le mélange avec l'acide sulfurique, selon Stas, au contraire, c'est à ce moment qu'elle commence, et il est nécessaire de la compléter par l'ébullition avec l'acide étendu. Bock va plus loin encore : selon lui, la masse acidifiée est encore de la graisse neutre inaltérée; elle ne contient ni sulfo-acides ni acides gras libres; on peut la débarrasser complétement de l'acide sulfurique en la lavant avec de l'eau tiède. Cependant, la graisse neutre ainsi traitée se distingue de la graisse primitive en ce qu'elle est complétement décomposée, dans le cours de quelques heures, par ébullition avec l'eau et 5 pour 100 d'acide sulfurique en vases ouverts. Bock croit avoir trouvé l'explication de ces faits en supposant que toute graisse animale ou végétale se compose de globules microscopiques dont la saponification est empêchée par l'enveloppe, tant que celle-ci ne s'est pas dissoute ou carbonisée. L'enve-

---

(1) D'après la formule $C^3H^5.O^3(C^{18}H^{35}O)^3 + H^2.O^2.SO^2$, 11 pour 100 d'acide sulfurique seraient nécessaires.

(2) La graisse additionnée d'acide sulfurique, à chaud, peut être mélangée de petites quantités d'eau sans qu'il se forme deux couches. Si l'on ajoute plus d'eau, on parvient facilement à entraîner une partie de l'acide sulfurique par le lavage; mais, avant que tout l'acide sulfurique ne soit enlevé, il se forme une émulsion et ce n'est qu'à l'ébullition que les acides gras se séparent de la solution acide inférieure.

(3) Stas, *ibidem*.

(4) J.-C.-A. Bock. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVIII, p. 229; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 871; *Comptes-rendus*, t. LXXX, p. 1142, et communication par lettre; Carpenter rend brièvement compte du procédé de Bock; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 560; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 835.

loppe, chez les graisses animales, est formée de fibrine, de gélatine et d'albumine; chez les graisses végétales, elles est constituée par de la cellulose. L'acidification des graisses par l'acide sulfurique concentré aurait pour effet de carboniser les enveloppes et de rendre leur contenu accessible à l'action de l'eau acide. Par conséquent, les acides gras du procédé à l'acide sulfurique rationnellement pratiqué ne seraient pas colorés par leurs propres produits de décomposition, mais par les restes des enveloppes carbonisées mécaniquement mélangés dans la masse, et il serait possible de les précipiter et de les entraîner en les faisant bouillir avec du permanganate de potasse, avec du bichromate de potasse ou même avec de l'acide sulfurique. On obtiendrait ainsi des acides gras très-solides, clairs, fondant entre 48 et 49 degrés; ceux-ci fourniraient, par pression, de l'acide stéarique dur, fondant entre 58 et 59 degrés, et de l'acide oléique, propre à tous les usages.

Bock rejette absolument la distillation des acides provenant de la saponification par l'acide sulfurique; il fait observer que, pratiquée avec des produits incomplétement saponifiés, elle a déjà détruit, depuis près d'un demi-siècle, des quantités de graisse inimaginables. Il est complétement d'accord à cet égard avec Stas, car si ce dernier conserve la distillation, il montre que la graisse incomplétement saponifiée exige, pour sa décomposition et sa distillation, des températures de 290 à 300 degrés, tandis que, au contraire, des températures de beaucoup inférieures sont suffisantes et convenables pour des acides gras bien constitués. Stas veut que la distillation soit conduite rationnellement; Bock veut l'éliminer. Ainsi, du reste, Bock éviterait la perte, sans laquelle il est absolument impossible d'opérer la distillation, et qui, selon Stas, est de 5 pour 100; mais abandonner pour la saponification par la chaux la saponification par l'acide sulfurique avec distillation consécutive, n'est-ce pas renoncer aussi à obtenir une plus grande quantité de produits propres à la fabrication des bougies?

Une seule et même graisse ou un mélange de graisse, saponifié par la chaux en autoclaves, fournit de 45 à 48 pour 100 de matières propres à la fabrication des bougies; saponifiée par l'acide sulfurique, avec distillation elle fournit de 55 à 60 pour 100 de substances pouvant servir au même usage. Il n'est pas nécessaire, pour expliquer ces différences, d'admettre une nouvelle formation d'acides gras solides. Nous avons déjà mentionné plus haut que, dans la saponification par la chaux, la graisse non saponifiée entraîne, dans l'acide oléique qui s'écoule, une partie des acides gras solides, et que, dans la saponification par l'acide sulfurique, on fait usage d'acide stéarique contenant de l'oléine. On comprime moins fortement les produits de la distillation, car l'acide oléique qu'ils peuvent retenir ne le colore pas et n'en affaiblit pas la qualité comme l'acide coloré des autoclaves. Mais il pourrait encore se former des acides gras soit pendant le traitement par l'acide sulfurique, soit pendant la distillation, et, dans ce dernier cas, c'est l'acide oléique inaltéré ou modifié par l'oxydation qui les produirait. Stas a remarqué dans l'acide oléique distillé un acide gras fondant entre 28 et 30 degrés. Ce ne serait donc pas de l'acide sébacique, dont on pourrait du reste, selon Varrentrapp (1), attendre la formation, ce ne serait pas non plus de l'acide élaïdique, dont la présence a été admise par d'autres chimistes (2) et attribuée à de l'acide sulfurique adhérent, ce ne serait pas non plus de l'acide palmitique. Toutes ces questions exigent des recherches approfondies dont il faudra peut-être attribuer les résultats aux efforts que l'on a tentés en vue de transformer l'acide oléique en acides gras solides, efforts qui, malgré d'heureux présages, n'ont guère abouti jusqu'à présent.

---

(1) Varrentrapp. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXV, p. 196; *Gmelin's Handbuch*, t. VII, p. 1488; Bolley et Borgmann (*Schweizerische Polytechnische Zeitschrift*, 1866, p. 27) ont étudié aussi les acides gras qui se forment pendant lad istillation de l'acide oléique, mais leurs travaux n'ont pas non plus élucidé la nature de ces acides.

(2) A. Brudenne (*Bayerisches Kundst und Gewerbeblatt*, 1863, p. 410; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 667). L'acide sulfurique adhérent serait réduit à l'état d'acide sulfureux, et celui-ci produirait, au moyen de l'acide oléique, l'acide élaïdique. Mais R. Wagner, en 1857 (*Wagner's Jahresbericht*, 1857, p. 457) signale déjà comme erronée l'opinion, « généralement répandue », selon laquelle l'acide sulfureux pourrait transformer l'acide oléique en acide élaïdique.

On a essayé, à maintes reprises, d'utiliser industriellement les deux réactions, depuis longtemps connues, par le moyen desquelles on peut effectuer cette transformation. Le dédoublement de l'acide oléique en acide palmitique et en acide acétique, sous l'influence des alcalis en fusion, ce dédoublement découvert par Varrentrapp serait très-fructueux si l'on parvenait à remplacer l'alcali par un agent moins cher et à opérer sans trop de pertes. R. Wagner (1), en 1857, a déjà appelé l'attention sur ces faits. Il annonce, dans les notes de ses communications ultérieures, que 100 kilogrammes d'acide oléique peuvent former plus de 90 kilogrammes d'acide palmitique. Il nous a été impossible de trouver la confirmation expérimentale de cette assertion. D'après un brevet de Paraf-Javal (2), on effectuerait cette transformation avec une quantité d'hydrate de potasse double ou triple; on récupérerait, au moyen d'un peu d'eau, une partie de l'alcali et l'on préparerait en outre de l'acétate de potasse. On reconnaît facilement qu'il n'y a pas là d'expériences sérieuses.

Nous savons, par Pelouze et Boudet (3), que l'acide nitreux peut faire passer l'acide oléique à l'état d'acide élaïdique solide. Gottlieb (4) a montré que ces deux acides sont isoméres, que quand on emploie de l'acide oléique pur il ne se forme guère d'autres produits, et, enfin, que l'on peut se dispenser de recourir à l'acide nitreux : une huile formée par la réaction de l'acide nitreux sur l'acide élaïdique a, après enlèvement de tout l'acide nitrique par le lavage, transformé vingt fois son poids d'acide oléique, bien que lentement, en acide élaïdique. Des brevets pour la formation et l'utilisation de l'acide élaïdique ont été pris par divers chimistes. Nous citerons, entre autres, Jones et Wilson, puis Jacquelin (5), enfin Jünemann (6), qui prétend même transformer l'acide élaïdique en acide palmitique. R. Wagner (7) est parvenu à transformer 1 kilogramme d'acide oléique brut en un poids presque égal d'acide élaïdique, en employant de 5 à 10 pour 100 d'acide nitrique et de l'amidon ou de la sciure de bois. Les indications de Jacquelin sont plus instructives : il conseille de produire l'acide nitreux en chauffant du nitrate de cuivre, de plomb ou de chaux, de le faire réagir en quantité exactement déterminée sur l'acide oléique, également anhydre, et d'ajouter $^1/_3$ d'acide oléique, pour pouvoir soumettre à la pression. 100 parties d'acide oléique ont exigé 3$^{\text{parties}}$.8 ou 7 d'azotate de chaux; d'après une autre indication de Jacquelin, elles n'ont même exigé que 1$^{\text{partie}}$.4 de nitrate de plomb; l'oxyde qui reste après la calcination peut servir à la fabrication du sel, de sorte que la dépense de ce chef est très-petite. Cependant personne n'a encore mis en vente des bougies d'acide élaïdique (8); il y a sans doute des difficultés qui ont détourné de l'emploi de ce produit. Le fabricant n'a pas affaire à de l'acide oléique pur, mais à de l'acide modifié par l'oxydation. A l'aide de ce produit, Fr. Bornemann a bien pu produire 55 pour 100 d'acide élaïdique blanc; mais la partie restée liquide, coulant dans la presse, n'était point solidifiée par l'acide nitreux, et elle était impropre à la fabrication des savons.

Mège-Mouriès (9) a tenté également, sans succès industriel, d'abréger quelque peu la saponification par les alcalis. Ce chimiste a observé que le suif fondu est très-facile à saponifier à

(1) R. Wagner. *Wagner's Jahresbericht*, 1857, p. 457; 1867, p. 696.

(2) Paraf-Javal. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VII, p. 532; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 696.

(3) F. Boudet. *Journal de chimie médicale*, t. VIII, p. 641; *Handbuch* de Gmelin, t. VII, p. 1497.

(4) Gottlieb. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 52; *Handbuch* de Gmelin, t. VII, p. 1497.

(5) Jacquelin. *Le Génie industriel*, t. XVII, p. 257; *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 600.

(6) Fr. Jünemann. *Polytechnisches Centralblatt*, 1866, p. 895; *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 655; Bolley (*Schweizerische Polytechnische Zeitschrift*, 1866, p. 174) critique le procédé de ce chimiste; Malpeyre (*Fabrik der Stearinkerzen*, p. 211, etc.) reproduit encore deux autres brevets de Wilson et Gwynne et de Power.

(7) R. Wagner. *Wagner's Jahresbericht*, 1857, p. 455.

(8) On voyait à l'Exposition de Londres, de 1862, de l'élaïdine de Cambacérès (*Amtlicher Bericht...*, Berlin, 1862).

(9) Mège-Mouriès. *Comptes-rendus*, t. LVIII, p. 864; t. LX, p. 735; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 640; 1865, p. 704; Fr. Knapp (*Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 309; *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 657) et H. Perutz (*Die Industrie der Fette und Oele*. Berlin, 1866, p. 157) ont traité de cette méthode, et le premier l'a expérimentée.

basse température, quand on le remue avec de l'eau de savon chaude, de manière à émulsionner la graisse. Il suffit de le mélanger à 45 degrés, avec une dissolution de sel, pour produire une saponification complète et obtenir une pâte de savon qui, chauffée à 60 degrés, se divise en savon et une lessive placée au-dessous. Le savon, selon Mège-Mouriès, doit ensuite être décomposé par l'acide sulfurique. Les acides gras mis en liberté sont alors faciles à extraire par compression. Absence de coloration de l'acide oléique, rendement supérieur à celui des autres procédés, tels sont les avantages que Mège-Mouriès attribue au sien. Mais, même à ne les pas contester, la méthode est évidemment trop dispendieuse. Laurent (1) et Milly (2) ne tardèrent pas à le faire observer. Le procédé de Fourtoul (3) ne paraît pas appelé à un plus grand succès; il consiste à fondre la graisse en y faisant passer un courant galvanique et à saponifier le suif en y ajoutant de petits morceaux de chaux.

L'idée de faciliter la séparation des produits de saponification liquides et des produits solides par l'emploi des dissolvants se fait jour de nouveau. On éviterait l'usage de la presse à chaud. Chevreul et Gay-Lussac avaient pensé à l'emploi de l'alcool; Deiss (4) recommande $^1/_5$ de sulfure de carbone; Évrard et Lake traitent les graisses brutes par l'essence de pétrole ou par le pétrole, pour séparer la partie solide de la partie liquide. Les objections émises par Heeren, relativement à la volatilité du sulfure de carbone, pourraient s'appliquer aux autres dissolvants : des appareils spéciaux seraient nécessaires. Weiss et Comp. (5) conseillent la turbine pour la séparation de l'acide stéarique et de l'acide oléique fortement refroidi au préalable. Cette application rencontre également des difficultés dans la pratique.

D'année en année on voit se produire de nouveaux appareils pour la fonte du suif, de nouvelles méthodes pour purifier les graisses, pour enlever le mauvais goût à celles qui ont ranci. La nécessité de trouver un succédané des graisses fraîches pendant le siége de Paris et la fabrication considérable du beurre artificiel (6) pendant ces dernières années ont été pour beaucoup dans ces efforts. Les fabricants de stéarine qui sont à même de se procurer de la graisse fraîche combinent avantageusement la fabrication de l'acide stéarique avec celle du beurre artificiel; ils séparent le suif en une partie riche en stéarine, particulièrement utile pour la fabrication des bougies, et en une partie plus facilement fusible qui, sous le nom d'*oléomargarine,* sert à la fabrication du beurre.

Pour terminer cette partie de notre travail, il nous reste à signaler les méthodes que l'on a inventées pour retirer la graisse des savons, des eaux de lavage de la laine et d'autres déchets (7).

Le second produit qui apparaît dans la saponification des graisses, *la glycérine*, était déjà connu des chimistes longtemps avant que l'on n'eût préparé les acides gras pour les faire servir à l'éclairage. Scheele (8), en 1795, l'avait déjà observée, en préparant de l'emplâtre de

---

(1) Laurent. *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, 1864, p. 769

(2) Milly. *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1864, p. 406; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 645.

(3) Fourtoul. Brevet du 15 mai 1872. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XX, p. 237; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 871.

(4) Deiss. Brevet du 8 novembre 1872, n° 3323. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XX, p. 432; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 874; Évrard. Brevet du 14 mai 1872. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XX, p. 91; W.-R. Lake. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1318; Heeren. *Mittheilungen des Hannoverschen Gewerbevereins*, 1874, p. 144; *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 968.

(5) Weiss et Comp. *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, 1870, p. 837; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 696.

(6) Voir les indications de Mège-Mouriès. *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, 1872, p. 740, et *Polytechnisches Notizblatt*, t. XXIX, p. 343; celles de F. Boudet. *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, 1872, p. 741.

(7) Voir particulièrement Vohl (*Dingler's Polytechniches Journal*, t. CLXXXV, p. 465; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 705) et le Mémoire d'un auteur anonyme (*Dingler's Polytechnisches Journal,* t. CCV, p. 173; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 692.

(8) « On ignore probablement encore que toutes les huiles solides et exprimées ont naturellement un principe sucré qui, par son aspect et par ses propriétés, se distingue des matières sucrées généralement connues que produit le règne végétal. Cette substance douce se révèle quand on fait bouillir ces huiles avec

plomb, à l'ébullition, dans la pharmacie de Kœping, et il l'avait signalée comme une matière incristallisable, incapable de fermenter, distillant en partie sans décomposition, comme une huile de saveur douce. De ses recherches il résultait incontestablement qu'elle était un *eductum* et non un produit des graisses; plusieurs graisses différentes fournissaient la même huile douce (1), mais l'acide oléique séparé pouvait être saponifié à nouveau sans se transformer, partiellement ou en totalité, en glycérine. Cela n'expliquait pas encore la saponification. Les recherches de Chevreul, commencées en 1811, et dont les résultats ont été publiés en 1823 (*Recherches sur les corps gras d'origine animale*), ont fourni l'explication du phénomène. Les graisses saponifiables se décomposent, en présence des alcalis et des autres bases fortes : d'une part, en glycérine, qui, à l'état libre, reste en solution dans le liquide aqueux; d'autre part, en un ou plusieurs acides gras, parmi lesquels l'acide stéarique, l'acide margarique et l'acide oléique sont ceux qui se rencontrent le plus fréquemment. Cette saponification se produit même en dehors du contact de l'air, mais le poids des produits obtenus, celui des acides gras et de la glycérine, forme de 3 à 5 pour 100 de plus que le poids de la graisse employée.

Voilà ce qu'enseignait Chevreul, et il concluait qu'une certaine quantité d'eau ou que ses éléments venaient s'ajouter aux éléments de la graisse et contribuaient à former les produits de la saponification. Les graisses peuvent être comparées aux éthers. Ce sont des combinaisons de divers acides gras avec la glycérine, moins une certaine quantité d'eau, comme les éthers sont des combinaisons de l'alcool avec les acides, moins de l'eau.

Si la nature présentait plus souvent des graisses simples, de celles qui, à la saponification, ne fournissent qu'un acide gras, les recherches de Chevreul auraient peut-être mis hors de doute les proportions de combinaison de la glycérine, tout au moins il aurait été possible plus tard de la déduire de ses analyses, une fois le poids atomique du carbone corrigé et l'acide stéarique reconnu monoatomique. Les graisses répandues dans la nature, celles des animaux, étudiées par Chevreul, et les graisses végétales, permettaient bien de reconnaître l'existence d'un mélange de trois corps gras différents, mais la préparation de la stéarine, de la palmitine et de l'oléine à l'état de pureté rencontrait des difficultés qu'il n'était qu'exceptionnellement possible de surmonter. Isoler ces graisses simples et reconnaître les lois de combinaisons de la glycérine paraissait d'autant plus malaisé que les explorations entreprises dans ce domaine faisaient connaître aux chimistes plus de matières nouvelles. A l'acide palmitique (acide margarique de Chevreul), à l'acide stéarique et à l'acide oléique vinrent s'ajouter l'acide laurique, l'acide myriatique, l'acide arachique, membres de droit de la série des acides gras; en même temps surgissaient, en foule, des noms nouveaux. Tantôt c'étaient des produits de saponification impurs, tantôt des produits de la distillation sèche, qui, décorés de noms différents, selon l'origine et la préparation, faisaient des acides gras un chaos inaccessible. Non sans erreurs au début, mais poursuivant avec ténacité jusqu'au bout la tâche qu'il s'était imposée d'élucider ces ténèbres, Heintz (2) vit l'acide margarique des chimistes se dédoubler, dans ses mains, en acide palmitique et en acide stéarique; l'acide anthropinique, l'acide bassiasique, l'acide palmique et l'acide palmitonique ne résistèrent pas à sa méthode de distillation fractionnée et se résolvirent en produits connus. Heintz indiquait en outre avec exactitude comment on pouvait distinguer un acide gras et un mélange d'acides

---

de la chaux de plomb et de l'eau, jusqu'à ce que toute la chaux de plomb ait été dissoute par l'huile ; quand on arrose encore une fois avec de l'eau l'*emplastrum simplex* ainsi formé, quand on fait bouillir quelques minutes et qu'après le refroidissement de l'emplâtre on filtre et on fait bouillir l'eau qui surnage jusqu'à ce que le reste soit aussi épais que du sirop. » (Traduction littérale de la traduction allemande.) C.-W. Scheele. *Opuscula*, t. II, p. 175 ; *Crell's chem. Journ.*, t. IV, p. 190 ; *Œuvres complètes*, traduites en allemand (*Sæmmtliche Werke*), par Hermbstædt. Berlin, 1793, t. II, p. 355.

(1) A.-W. Hofmann (*Journal of the chemical Society*, t. XIII, p. 71 ; *Jahresbericht* de Liebig et Kopp, 1860, p. 452) a montré plus tard qu'il ne se forme pas non plus de combinaisons homologues à la glycérine.

(2) Heintz. *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 1 (Tableau des résultats); indications bibliographiques complètes sur les travaux de Heintz dans le *Handbuch der Chemie*, 4e édit., de Gmelin, t. VII, p. 1261.

gras; il étudiait à fond les changements si importants pour la pratique que les corps étrangers impriment au point de fusion et au mode de solidification. Grâce à ces recherches dans la chimie des corps gras et partant aussi dans celle des glycérides, des jalons furent plantés, utiles à la science et à l'industrie; — à la science, car nous savons maintenant que le nombre des glycérides contenus dans les graisses naturelles est très-limité et que même il n'existe qu'une partie des acides possibles selon la formule $C^nH^{2n}O^2$, car n représente toujours un nombre divisible par 2; — à l'industrie, car les tableaux de Heintz (points de fusion des acides mélangés) donnent au fabricant de stéarine des renseignements plus précieux que tous autres indices sur la valeur de ses produits de saponification.

Pendant ce temps, la lumière se faisait aussi d'un autre côté. Les proportions de combinaison de la glycérine paraissaient anomales, tant que l'on ne connaissait que des alcools monoatomiques, et même la synthèse de l'acide glycérophosphorique et de l'acide glycérosulfurique par Pelouze (1) avait été impuissante à en dévoiler le mystère. Il fallait d'abord que la notion d'un alcool polyatomique fût acquise par une étude plus complète des glycérides; et lorsque Berthelot (2), variant habilement les méthodes de la préparation des éthers, eut exécuté la synthèse des glycérides, alors seulement jaillit le dernier rayon de lumière. Les graisses que l'on trouve dans la nature peuvent bien être comparées aux éthers, mais à cette comparaison de Chevreul il faut ajouter que l'alcool contenu dans les graisses, la glycérine, est capable de retenir 3 atomes d'acides monobasiques. Toutes les graisses sont des triglycérides; la glycéride contient aussi, du moins en général, 3 atomes d'un seul et même acide gras. Les nombreuses différences que présentent les graisses du commerce, sous le rapport de la consistance et du point de fusion, sont dues à ce que la tristéarine, la tripalmitine et quelques autres glycérides se combinent entre elles et avec la trioléine.

La décomposition industrielle des triglycérides ne visait, au commencement, que l'isolement de l'un des deux produits de dédoublement, sans que le deuxième, la glycérine, attirât l'attention. Depuis vingt-cinq ans seulement, les applications de plus en plus étendues de la glycérine en ont rendu l'extraction avantageuse; elle est, depuis cette époque, régulièrement restée combinée avec la fabrication de la stéarine. Bien que chacune des méthodes de saponification mentionnées plus haut permette de l'extraire, ce sont cependant la saponification par la chaux en autoclaves et la distillation dans la vapeur d'eau surchauffée qui fournissent la plus grande quantité de glycérine et le produit le plus pur, tandis que la saponification par l'acide sulfurique a pour effet d'en détruire une partie plus ou moins grande, selon la plus ou moins grande habileté avec laquelle l'opération est conduite. Dans le premier cas, on obtient une quantité de glycérine à 30° Baumé, égale à 6.5 ou 8 pour 100 de la graisse employée; dans le second cas, on n'obtient que 4.5 ou 5 pour 100.

La graisse décomposée dans les autoclaves par addition de chaux fournit, par le refroidissement, une eau calcaire glycérinée à 5 ou 6° Baumé, contenant en outre des restes de graisses ou de savons calcaires. On l'additionne d'acide sulfurique, on décompose ainsi les savons et l'on précipite une partie de la chaux à l'état de sulfate. Inversement, on neutralise par la chaux ou par le carbonate de baryte les eaux glycérinées généralement impures et fortement colorées qui proviennent de la décomposition des graisses par l'acide sulfurique. On évapore ensuite dans des bassins de fer ouverts contenant des tuyaux chauffés par la vapeur jusqu'à 20 ou 25° Baumé ou même à la glycérine brute, qui doit subir un transport, jusqu'à 30° Baumé. En cet état elle arrive chez le raffineur, qui fait généralement couler la glycérine de toute provenance dans un seul bassin muré et qui ainsi, dans tous les cas, part d'une glycérine brute souillée de graisses non décomposées, d'acides gras, de matières colorantes, ainsi que de sulfate de chaux et d'autres substances minérales. La quantité des éléments incombustibles varie dans la glycérine brute du commerce entre 0.3 et 1.3 pour 100.

Le traitement ultérieur de cette glycérine brute est différent, selon que l'on veut se pro-

---

(1) J. Pelouze. *Comptes-rendus*, t. XXI, p. 718; *Annales de chimie et de physique*, t. LXIII, p. 21.

(2) Berthelot. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLI, p. 216; *Jahresbericht* de Liebig et Kopp, 1853, p. 451; voir aussi *Chimie organique fondée sur la synthèse*. Paris, 1860.

curer de la glycérine raffinée ou de la glycérine distillée. Dans le premier cas, on étend jusqu'à 10° Baumé environ, on neutralise par la chaux, s'il y a encore de l'acide sulfurique libre, et l'on décolore en faisant bouillir avec du charbon d'os granulé, ce qui a pour effet d'entraîner, au moins partiellement, les restes de graisse et la chaux. Il est impossible de porter la glycérine à la concentration usuelle dans des récipients ouverts sans qu'elle se colore de nouveau; on la fait donc couler dans une chaudière à vide, où on la fait bouillir à l'abri de l'air. Néanmoins, il est fréquemment nécessaire de la chauffer encore une fois avec du charbon d'os et de filtrer. Partout aujourd'hui on recourt, pour cet usage, aux dispositions usitées dans les raffineries de sucre, mais, il y a quelques années encore, la grande difficulté d'obtenir toute la glycérine absolument claire déterminait quelques fabricants à employer quotidiennement quelques centaines de filtres. A l'acide sulfurique, beaucoup d'industriels substituent l'acide oxalique pour l'élimination de la chaux. Ce procédé ne paraît justifié que si la glycérine doit servir à la fabrication des savons; dans d'autres cas, il offre ce désavantage qu'un excès d'acide oxalique dans la glycérine provoque la formation de la formine et de l'acide formique et communique à la glycérine la propriété d'irriter la peau (1). Les fabriques de dynamite exigent de la glycérine exempte de chlore; pour raffiner la glycérine destinée à cet usage, on précipite par le nitrate d'argent, comme on faisait autrefois pour la glycérine destinée aux usages pharmaceutiques. On se reposait sur la pensée que personne n'irait s'aviser de chercher les nitrates dans la glycérine raffinée. Quoi qu'il en soit, il devient alors nécessaire de précipiter l'argent par l'hydrogène sulfuré. Toutes ces opérations ne contribuent pas essentiellement à l'amélioration du produit. Aussi la glycérine raffinée, même quand elle est incolore et inodore, constitue-t-elle toujours un article de commerce quelque peu suspect. Stelzner considère la glycérine raffinée comme impropre aux usages médicaux et la reconnaît à son attitude en présence de l'acide sulfurique concentré, qui ne modifie pas la glycérine pure [Nitsche (2)], ou qui, tout au moins, se borne à la brunir légèrement, sans produire de dégagement de gaz, tandis qu'avec la glycérine raffinée il met en liberté de l'acide carbonique et de la glycérine. Évidemment, on ne peut reconnaître de cette façon que la glycérine contenant de l'acide oxalique (3).

Distiller la glycérine pour la purifier, conformément au brevet de G.-F. Wilson et G. Payne (4), du 8 février (4 août) 1855, constitue donc un progrès mémorable dans la fabrication de la glycérine. La glycérine qui distille en même temps que les acides gras est, suivant les brevetés, impure, comme celle obtenue par d'autres méthodes; la glycérine, séparée des acides gras, complétement ou presque complétement, doit être distillée seule, à l'abri de l'air, avec de la vapeur d'eau surchauffée qui sert aussi à entraîner les impuretés plus facilement volatiles. A cet effet on évapore la glycérine à aussi basse température que possible, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la densité 1.15; on y introduit ensuite, pendant plusieurs heures, au moyen d'un tuyau percé de trous, un courant de vapeur à la température de 100 à 110 degrés, jusqu'à ce que les produits cessent de présenter une réaction acide. On chauffe ensuite la glycérine, en continuant à y faire passer de la vapeur surchauffée jusqu'à

(1) Stelzner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIV, p. 540; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 319; A. Burgermeister. *Das Glycerin*. Berlin, 1871; J. Casthelaz (*Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 374), a pris un brevet d'invention pour une méthode de purification par le sulfate d'alumine et le carbonate de chaux.

(2) Nitsche, chimiste de F.-A. Sarg's fils et Comp. à Vienne. *Ueber das Glycerin*. Wien (Vienne), 1873; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 443.

(3) Le traitement par l'acide sulfurique permet aussi de reconnaître le sucre qui pourrait se trouver mélangé à la glycérine (Palm. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1862, p. 486). On pourra consulter encore, pour la manière d'essayer la glycérine : Hager. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 267; Mason. *Chemist and Druggist*, avril 1873; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 447; Champion et Pellet. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIX, p. 493; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 446. J. Williams (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*) a observé qu'un mélange d'acide cyanhydrique avec de la glycérine pure se conservait des mois entiers, sans altération, et que le même acide colorait rapidement en jaune la glycérine impure.

(4) Wilson et Payne. Brevet n° 301.

170-180° centigrades. A 200 degrés, elle distillerait en même temps que la vapeur. On la rectifierait, s'il était nécessaire, de la même manière.

Le brevet laisse dans l'ombre une circonstance importante, circonstance qui seule donne à la distillation de la glycérine toute l'importance qu'elle possède : par condensation fractionnée des vapeurs, on peut séparer la glycérine de l'eau distillée en même temps et atteindre ce résultat d'une manière assez précise pour satisfaire à tous les besoins du commerce. En effet, ce n'est pas une solution aqueuse de glycérine que l'on obtient quand on distille avec de la vapeur surchauffée ; mais en conduisant les vapeurs dans une série de condensateurs enveloppés de corps mauvais conducteurs, on se procure, dans le premier, de la glycérine anhydre, dans le suivant de l'eau contenant environ 3 pour 100 de glycérine, et enfin de l'eau presque exempte de glycérine, de l'eau présentant à peine une saveur douce. Ces liquides aqueux servent à étendre la glycérine destinée à être raffinée. La glycérine distillée n'est pas toujours complétement incolore et complétement exempte de sels de chaux : aussi est-elle encore rectifiée pour les usages médicaux. La distillation fournit enfin des quantités considérables d'un résidu très-sombre, visqueux, contenant aussi, paraît-il, des polyglycérines et impropre à tout usage. C'est là un côté faible de ce procédé. D'autres méthodes de purification méritent donc aussi quelque attention.

Une excellente méthode de purification de la glycérine est basés sur sa cristallisabilité, observée çà et là, fortuitement, depuis 1867 (1); cette propriété a été utilisée depuis 1871 par F.-A. Sarg's fils et Comp., à Vienne (2). La glycérine ne cristallise pas, quand on la refroidit rapidement; même à 40 degrés, elle se prend en une masse solide, ayant l'aspect de la gomme, sans trace de cristallisation (3). Si, au contraire, on l'abandonne longtemps, à environ 0 degré, quand elle est suffisamment exempte d'eau, il se forme des cristaux, au bout de plusieurs jours ou de plusieurs semaines, trop lentement du reste pour que l'on puisse tirer parti de cette propriété en faveur de la purification de ce produit. Mais une trace de ces cristaux introduite dans la glycérine refroidie à 0 ou à + 5 détermine régulièrement une cristallisation qui se propage rapidement et qui, selon la concentration et la pureté de la glycérine, la fait prendre en totalité ou en partie. Des récipients en tôle sont préférables à d'autres pour cet usage, car ils permettent facilement de détacher, au moyen d'un chauffage conduit avec soin, les masses cristallines qui sont très-dures. On concasse ensuite la masse, on égoutte les cristaux à la turbine, on les fait fondre ; pour les glycérines brutes, il est nécessaire de faire cristalliser encore une fois. La glycérine distillée peut être débarrassée, par cristallisation, des dernières traces de produits dont on ne peut constater la présence que par leur saveur âcre (4).

Les cristaux appartiennent, selon von Lang, au système rhombique (5); comme, en présence de l'air, ils attirent l'eau avec une extrême vivacité, en s'arrondissant jusqu'à ce qu'ils soient complétement tombés en déliquescence, on ne peut mesurer les angles avec une entière exactitude. Ils craquent sous la dent; ils fondent lentement à 22 degrés, en formant de la glycérine liquide dont la densité est 1.262, qui cristallise de nouveau par le refroidissement; ce phénomène peut être reproduit tant qu'il reste de la glycérine. Après avoir absorbé de l'eau, les cristaux tombent rapidement en déliquescence, même à basse température. — Mendelejeff (6), plus tard Oppenheim et Salzmann, ont placé à 290 degrés le point d'ébullition

(1) Par W. Crookes (*Chemical News*, 1867, p. 26) et par K. Sarg (*Wagner's Jahresbericht*, 1867, t. 317)

(2) Nitsche. *Loc. cit.*

(3) Berthelot. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLI, p. 224.

(4) K. Kraut. Brevet n° 873, du 1er avril 1871.

(5) Ce sont des combinaisons de P, $\infty P\bar{\infty}$, $P\bar{\infty}$, $P\breve{\infty}$, dans lesquelles P est parfois hémiédrique. On a mesuré : $P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty} = 123$ degrés; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ en haut 113 degrés 1/2; $P\breve{\infty} : P\bar{\infty} = 129$ degrés; $P : P\breve{\infty} = 154$ degrés; $P : P\bar{\infty} = 142$ degrés. Incomplétement clivables dans la direction $\infty P\breve{\infty}$; cristaux généralement prismatiques par développement prédominant des faces $P\bar{\infty}$ et $\infty P\bar{\infty}$. La détermination du système cristallin a été confirmée par l'examen optique (Von Lang. *Berichte der Wiener Akademie*, 2e série, t. LXIX, p. 814.

(6) Mendelejeff. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 167 ; A. Oppenheim et M. Salzmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1622. — Voir aussi, pour les propriétés de la

de la glycérine; mais ce liquide se volatilise déjà à 100 degrés et même à des températures inférieures, en quantité notable, ainsi que Heintz (1), Berthelot et d'autres chimistes l'ont observé. A l'état anhydre, à la densité de 1.26, il prend feu à 150 degrés et brûle, avec une flamme paisible, bleue, non éclairante, sans dégager d'odeur, sans laisser de résidu; la glycérine hydratée peut aussi brûler au moyen d'une mèche; elle ne répand aucune odeur, même quand on l'éteint (2).

Depuis que l'on a reconnu dans la glycérine un alcool triatomique, on peut prévoir l'existence d'un nombre presque infini de combinaisons dont le point de départ est la glycérine. Le nombre seul des glycérides (3), dans le sens étroit du mot, c'est-à-dire des combinaisons éthérées de la glycérine avec 1, 2 ou 3 atomes du même acide ou de différents acides, si l'on admet qu'il existe 1000 acides, serait de 167 millions. Ajoutez les combinaisons glycidiques (4), les polyglycérines (5), les combinaisons qui se forment par conversion du radical triatomique C^3H^5, en allyle, qui est monoatomique (6), et enfin toutes celles qui peuvent se produire, par décomposition ultérieure du radical de la glycérine. Toutes pourraient être préparées à l'aide des matières premières qui se trouvent surabondamment à notre disposition, si l'industrie leur trouvait une application. Mais, indépendamment de ses usages dans les laboratoires, la glycérine ne sert que dans un seul cas à la préparation d'une combinaison chimique. Je veux parler de la nitroglycérine. On a cherché aussi à préparer l'essence de moutarde au moyen des combinaisons allyliques (7), c'est-à-dire indirectement au moyen de la glycérine, mais on n'est pas encore sorti de la période d'essais. Tous les usages, du reste si nombreux, de la glycérine sont dus à ses propriétés physiques ou, si l'on veut, à ses propriétés physiologiques.

La glycérine est un aliment; elle est digestible; sa saveur ne diffère point de celle du sucre de canne, mais elle n'est point fermentescible comme lui; elle ne se dessèche pas, elle ne cristallise pas dans les conditions ordinaires. Ces propriétés lui assurent, dans bien des cas, une supériorité sur ce dernier. Cet usage de la glycérine n'est-il point critiquable? Non, car Pasteur (8) a constaté que la glycérine est un produit constant de la fermentation alcoolique du sucre et, par conséquent, un élément des boissons alcooliques. Si avec le vin et la bière, même préparés selon d'antiques procédés, nous absorbons régulièrement de la glycérine, n'en absorbons-nous pas aussi avec le pain, par exemple avec le *pumpernickel* (9)? Les plus fortes objections que l'on a élevées contre une addition ultérieure de glycérine à ces liquides disparaît, et le palais est le seul juge à consulter. En réalité, une grande partie de la glycérine est introduite, au grand jour ou secrètement, dans la cave des brasseurs ou des marchands de vin. Ils voient dans ce produit le seul succédané qui permette d'améliorer le vin en bouteilles et qui augmente la conservabilité de la bière (10). On sera encore moins surpris de voir

---

glycérine, A. Henninger. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXIII, p. 434; Th. Bolas. *Journal of the chemical Society*, 2e série, t. IX, p. 84; *Jahresbericht* de Liebig et Kopp, 1871, p. 398.

(1) Heintz. *Poggendorff's Annalen*, t. XCIII, p. 431; *Jahresbericht* de Liebig et Kopp, 1854, p. 448; Berthelot. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLI, p. 224; Pohl et Kœnig (*Untersuchung œsterreichischer Weine*. Vienne, 1864, p. 85; *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 343) ont cherché à déterminer la mesure de l'évaporation; Wagner fait observer qu'elle mérite d'être prise en considération dans la dessiccation des extraits de vin.

(2) R. Godeffroy. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1566.

(3) Berthelot. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris, 1860; et *Annales de chimie et de physique* 3e série, t. XLI, p. 271.

(4) Reboul. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LX, p. 40.

(5) Lourenço. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 299.

(6) Cahours et Hoffmann. *Comptes-rendus*, t. XLII, p. 217; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII, p. 285.

(7) Zinin. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 128; Berthelot et de Luca. *Annales de chimie, et de physisique*, 3e série, t. XLIV, p. 495.

(8) Pasteur. *Comptes-rendus*, t. XLVI, p. 857; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 338.

(9) *Pumpernickel*, sorte de pain bis usité en Westphalie. (*Le traducteur.*)

(10) L'addition de glycérine aux essences de vins et de fruits paraît avoir été proposée d'abord par

la glycérine employée dans la fabrication des liqueurs et des limonades, ajoutée, comme elle l'est souvent, à l'alcool, au vinaigre et à la moutarde (1). Par contre, la proposition qui a été faite de condenser le lait avec de la glycérine au lieu de sucre (2) ne paraît pas avoir été prise en considération, malgré les avantages que présenterait le nouveau procédé : le lait condensé à la glycérine serait, par exemple, plus facile à manipuler et à distribuer dans les récipients. Il y a beaucoup de fruits, tels que les airelles rouges, dont on peut faire, par coction dans la glycérine, des conserves qui se prennent en gelée bien plus facilement encore que des conserves au sucre, qui n'en diffèrent pas par le goût et qui ont sur elles l'avantage de se mieux conserver (3). Il y a d'autres fruits qui, dans la glycérine, deviennent durs et insipides, peut-être parce que la glycérine, qui est hygroscopique à un si haut degré, leur enlève trop d'eau. Ces observations pourraient être utiles aux médecins qui ordonnent la glycérine aux diabétiques et faciliter à leurs malades l'absorption de grandes doses de glycérine.

D'autres propriétés, et notamment la faculté que possède la glycérine, même en couches minces, de préserver les objets qui en sont enduits du contact de l'air et partant de l'oxydation (4), la faculté qu'elle possède d'empêcher d'autres objets de se dessécher et de devenir cassants (5), de diminuer le frottement des parties métalliques glissant les unes sur les autres, permettent de nombreuses applications à la pharmacie, à l'économie domestique, à l'industrie (6), et font de la glycérine, pour certains usages, un succédané des graisses. Longtemps le fabricant de savon, en enlevant le sel de la pâte au moyen d'un excès d'alcali, a retiré aussi la glycérine ; la parfumerie moderne incorpore à nouveau la glycérine au savon (7) et à d'autres préparations de toilette. On obtient ainsi des produits qui donnent à la peau de la fraîcheur et de la souplesse. Scherzer (8) qualifie de véritablement étonnants les résultats que les membres de l'expédition autrichienne dans l'Asie orientale ont obtenus par l'usage de la glycérine ou du savon de glycérine comme palliatif et remède contre les inflammations de la peau produites par l'ardeur du climat.

Une addition de ce corps hygroscopique empêche la dessiccation des couleurs pour timbres, des encres et des cirages, du tabac à priser ou à chiquer, de l'argile à modeler, ainsi que des fibres végétales ou animales, pendant leur mise en œuvre ou des préparations microscopiques que l'on veut conserver (9).

Kletzinsky. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXI, p. 370; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 441. Voir aussi, au sujet de cette application, *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 523 ; relativement à l'application à la bière, *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 462.

(1) Circulaire de la raffinerie de glycérine de Eisenbüttel. *Deutsche Industriezeitung*, 1873, p. 217 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 444.

(2) Wanklyn. Brevet du 10 juillet 1871, n° 1801. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVII, p. 192.

(3) Voir aussi Rieff. *Polytechnisches Centralblatt*, 1873, p. 1311.

(4) Par exemple les caractères d'imprimerie, comme le propose Wagner. *Handbuch der Technologie*, Leipzig, 1857, t. Ier, p. 266.

(5) Par exemple le papier (J. Brown. *Polytechnisches Centralblatt*, 1859, p. 73), les récipients en bois (J. Fuchs. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIV, p. 541).

(6) Pour les applications de la glycérine en général, voir Wilson. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCXIV, p. 320 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 551 ; Würtz. *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 551. Voir aussi Kletzinsky, Nitsche dans la circulaire aux raffineurs de glycérine, déjà citée.

(7) Des indications pour la préparation du savon à la glycérine ont été données par Heeren (*Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 481) et par Payen (*Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 253).

(8) Dans une lettre à F.-A. Sarg's fils et Comp.

(9) Mandet a obtenu le prix Monthyon pour l'emploi de la glycérine dans la filature (*Rapports du Jury international*, Paris, 1862, t. II, p. 201). Freppel emploie, pour encoller et empeser, un mélange de glycérine et d'amidon, dont les avantages ont été signalés par Dollfus (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1859, p. 251 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 537) et Duchesne (*Bulletin de la Société d'encouragement*, 1860, p. 649 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1860, p. 514). L. Henry (*London Journal of Arts*, 1859, p. 94 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 540) prépare de l'encre à copier à la glycérine. Tyndall (*Magdeb. Zeit.* du 24 janvier 1875) se sert de charbon et de ouate imbibés de glycérine pour confectionner des masques permetant de respirer une demi-heure au milieu de la fumée.

A titre de liquide miscible (1) avec l'eau en toutes proportions et pouvant servir de dissolvant pour des combinaisons très-nombreuses et diverses, la glycérine mérite toute notre attention. On a proposé l'emploi de la glycérine pour extraire les matières odorantes et les matières colorantes facilement altérables (mauve, violette) (2), pour préparer certains extraits pharmaceutiques (3), l'albumine conservable (4), ainsi que la pepsine, et pour constituer une solution alcaline d'oxyde de cuivre (5) possédant des avantages sur la préparation à l'acide tartrique, ainsi que pour dissoudre les couleurs d'aniline et la gomme arabique. On peut, selon Koller et Jegel (6), conserver les préparations anatomiques, à l'abri de toute altération, dans la glycérine additionnée ou non d'acide phénique. En faisant gonfler de la colle dans l'eau, en mélangeant cette colle avec son poids de glycérine à 28° Baumé, et en chauffant aussi longtemps qu'il se dégage de la vapeur d'eau, on obtient une masse avec laquelle on peut préparer des formes flexibles et des cylindres d'imprimerie (7). Enfin, on se sert de glycérine mélangée d'eau pour remplir les gazomètres, de manière à éviter l'évaporation trop rapide ou la congélation (8).

Sera-t-il nécessaire de chercher de nouvelles sources de glycérine pour les nombreuses applications que nous venons de citer et pour d'autres moins importantes? Nous croyons que les masses de glycérine brute fournies par la fabrication de la stéarine n'excèdent guère les besoins; cependant, malgré toutes les applications de la glycérine, malgré l'énorme consommation qu'exige la fabrication de la nitroglycérine, les prix s'abaissent plutôt qu'ils ne s'élèvent. La consommation totale échappe à toute appréciation; toutefois, on peut dire que quelques fabricants du nord de l'Allemagne estiment leur production annuelle à 10,000, à 15,000 et à 30,000 *centner* (50 kilogrammes); que la Belgique, en 1872, en produisait 9000 à 25° Baumé; la Hollande 7200; ces glycérines étaient, pour la plupart, exportées en France. Si le prix de la glycérine vient à s'élever, la production s'augmentera naturellement, parce qu'une fraction toujours plus grande des graisses qui servent à la fabrication du savon est portée dans les autoclaves pour y être décomposée en stéarine, en glycérine et en oléine. Ce procédé paraît plus rationnel que d'employer des graisses neutres dans la fabrication du savon et de récupérer la glycérine dans les lessives inférieures, comme Reynolds (9) et d'autres chimistes l'ont proposé. Il y a encore moins lieu de penser que l'idée d'isoler la glycérine des résidus du vin qui est soumis à la distillation pour la fabrication de l'alcool acquière une importance industrielle (10).

La glycérine cristallisée a été, l'hiver passé, observée par divers chimistes. A. Henninger (11), Armstrong et d'autres ont traité ce sujet. Selon Henninger, la cristallisation par

---

(1) La densité de la solution aqueuse de glycérine, pour des proportions diverses de l'une et de l'autre, a été déterminée par Fabian (*Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLV, p. 345), par Metz (*ibid.*, t. CXCVII, p. 460), par Schweikert (*ibid.*, t. CCX, p. 318), par Champion et Pellet (*ibid.*, t. CCXI, p. 399). Vogel a donné une formule, que Fr. Plat a perfectionnée, pour calculer la quantité d'eau que contient la glycérine, d'après sa densité.

(2) Burgemeister. *Loc. cit.*; Stévenin. *Archiv für Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 369.

(3) Munrœ Bond. *Archiv für Pharmacie*, 3e série, t. V, p. 83.

(4) Gros-Renaud. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLIV, p. 314; *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 608

(5) J. Lœwe. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 20; t. X, p. 452. Déjà A. Vogel (*Schweigger's Journ. für Chemie*, t. XIII, p. 167; *Gmelin's Handbuch*, 4e édit., t. V, p. 177) connaissait la propriété de la glycérine d'empêcher la précipitation de l'oxyde de cuivre par les alcalis.

(6) Koller. *Elsner's Mittheilungen*, 1871, t. XIX, p. 6; Jegel. *Ibid.*, 1873, t. XXI, p. 7.

(7) Lallement. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXLIII, p. 380; *Wagner's Jahresbericht*, 1857, p. 423.

(8) Selon Fabian (*loc. cit.*), la glycérine de densité 1.105 gèle à — 17°.5; la glycérine de densité 1.117, à — 26 degrés; la glycérine de densité 1.27, à — 32°.5. Ce sujet est traité aussi par W. Reissig. *Journal für Gasbeleuchtung*, 1862, p. 14; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 711.

(9) H. Reynolds. Brevet du 10 juin 1858, n° 1322. *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 607; W.-E. Newton. 1870, brevet n° 1783.

(10) *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 43.

(11) A. Henninger. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXIII, p. 434.

addition de cristaux déjà formés se produit très-lentement, de sorte que, pour quelques centaines de grammes, des heures entières sont nécessaires. Cela est très-exact, mais pour quelques centaines de *centner* quelques jours suffisent aussi à la cristallisation, étant données les conditions requises. Dans la fabrique de Sarg's, à Liesing, près de Vienne, on a purifié, dans l'hiver de 1871, 500 *centner* (25,000 kilogrammes) de glycérine par la cristallisation.

Henninger place le point de fusion des cristaux de glycérine entre 17 et 18 degrés, Armstrong à 15.5, Darmstædter à 10 degrés. On a vu plus haut que Nitsche indiquait 22 degrés; K. Sarg, en 1867, a annoncé 20 degrés. Je puis, à ces indications, en ajouter deux autres. En février 1871, des cristaux de glycérine, qui avaient été essorés dans une turbine mue par la vapeur et dont l'analyse avait donné 39.05 pour 100 de C, 8.80 pour 100 de H (calculé 39.13; 8.70), ont présenté à mon examen un point de fusion de 22 degrés ou 22°.6. Au contraire, des cristaux essorés en été par la turbine à main fondaient à 18-19°. Ces déterminations peuvent, du reste, avoir donné des résultats trop élevés, car la chaleur ne s'égalise que très-lentement dans la glycérine à moitié fondue, qui est très-visqueuse. Cependant, si l'on considère que la glycérine est un corps très-hygroscopique, que de très-petites quantités d'eau dissolvent beaucoup de glycérine, et enfin que la glycérine, en fondant ou en se dissolvant, absorbe beaucoup de chaleur, il est évident qu'il doit se produire un véritable mélange réfrigérant, lorsque la couche aqueuse qui enveloppe les cristaux, essorés à l'air ou simplement essuyés, agit comme dissolvant sur la glycérine solide située au-dessous d'elle. Il n'est donc pas invraisemblable que toutes les indications relatives au point de fusion de la glycérine ne soient trop basses.

Depuis que ces comptes-rendus ont été terminés, à une époque où le manuscrit n'était déjà plus, depuis longtemps, entre mes mains, on a eu l'obligeance de me donner des renseignements et des éclaircissements qui méritent l'intérêt du lecteur. Ils feront l'objet de cet appendice.

Je dois aux efforts de M. le docteur S. Hoogewerff, de Rotterdam, des informations approfondies sur la fabrication de la stéarine de Hollande. Elles ont été données par les directeurs des fabriques de Gouda et de Schiedam, MM. van Iterson et Jacobson. Elles empruntent déjà une partie de leur intérêt à cette circonstance que la Hollande n'emploie qu'une partie de la stéarine qu'elle produit et qu'avec la plus grande partie de ce produit elle fait une concurrence heureuse à l'industrie des pays voisins. Les trois fabriques hollandaises d'Amsterdam, de Gouda et de Schiedam, travaillent annuellement plus de 20 millions de kilogrammes d'huile de palme et de suif. Elles ont renoncé à la saponification par la chaux; toutes, elles décomposent la graisse, au moyen de l'acide sulfurique et par distillation consécutive. Schiedam qui, avec 260 ouvriers, élabore 5 millions de kilogrammes de matières premières, formées de 50-60 pour 100 d'huile de palme et de 50-40 pour 100 de suif, obtient un rendement de 64.6 pour 100 d'acides gras solides, de 28.1 pour 100 d'oléine, de 4.9 pour 100 de glycérine brute et de 5 pour 100 de produits secondaires qui sont exportés en Angleterre, où ils servent à la fabrication du gaz.

Gouda, avec 474 ouvriers internes, 50 externes, met en œuvre $7^{\text{millions}}.3$ kilogrammes de matières brutes, formées de 40 pour 100 de suif et de 60 pour 100 d'huile de palme. Ici le rendement en produits propres à la fabrication des bougies a varié de 56.4 à 61.1 pour 100, le rendement en oléine de 31 à 36.9 pour 100; on a obtenu 4.75 pour 100 de glycérine à 25° Baumé. La fabrique de Gouda, bien située par rapport aux pays d'où elle tire ses matières premières et à ceux où elle exporte ses produits, qui sont d'une merveilleuse beauté, fait des bénéfices considérables, sous l'excellente direction de M. van Iterson.

En Angleterre, il n'y a plus qu'une fabrique où l'on décompose encore la graisse par la chaux, c'est celle de J.-C. et J. Field. Dans ce pays on n'emploie maintenant que de 2 à 3 $^1/_2$ pour 100 d'acide sulfurique à 66° Baumé; la température est poussée à 150 degrés; au bout de quelques minutes d'action, on décompose par l'eau bouillante et on finit par distiller. Comme, indépendamment de l'huile de palme, on emploie aussi les acides gras retirés des eaux de savon qui ont servi au lavage de la laine et des résidus de raffineries d'huiles de graine de coton, ces indications sont insuffisantes pour faire connaître la quantité d'acide sulfurique qui serait nécessaire pour décomposer la graisse neutre inaltérée. Le produit prin-

cipal des fabriques anglaises est désigné sous le nom de *composite candles*. Les *composite candles* sont des bougies dont le point de fusion est situé entre 42 et 45 degrés ; elles ressemblent plus aux chandelles qu'aux bougies de stéarine du continent. Une de ces *candles* à 1 penny, qui m'avait été envoyée d'Angleterre, contenait plus de 30 pour 100 d'acide oléique. Si la dépense en matières premières pour ces produits dépasse 60 pour 100, cela ne prouve évidemment pas qu'il y ait nouvelle formation d'acides gras par la méthode de fabrication, cela ne prouve même pas que les acides gras solides puissent être obtenus sans pertes. Cependant M. Fr. Bornemann a répondu par l'expérience à la question que plus haut je laissais en suspens. Les acides gras solides se produisent-ils, au moyen de l'acide oléique, par l'effet de l'addition d'acide ou de la distillation?

Par fort refroidissement et par filtration à très-basse température, Bornemann a, autant que possible, débarrassé de tous les acides gras solides l'oléine de distillation, puis il l'a distillée dans la vapeur d'eau surchauffée. A la température précédemment employée, le liquide distillé a déposé de fines aiguilles, mais en si petite quantité que ce dépôt ne pouvait guère prouver une régénération d'acides gras solides, régénération, en tout cas, sans importance pour la fabrication. D'autre part, la même oléine de distillation a été additionnée d'acide sulfurique, puis débarrassée de cet acide par ébullition prolongée avec l'eau. Elle s'est alors solidifiée complétement à la température de la chambre et, après avoir été purifiée par distillation, elle a formé une masse blanche, solide, fondant à 27°.5, se solidifiant à 22°.5. Il se forme donc réellement des acides gras solides, par la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide oléique. C'est à la fabrication de la stéarine qu'il appartient de déterminer les conditions de cette transformation et la nature des corps qu'elle produit.

Plomb.

Par M. C. Rammelsberg,
Professeur de chimie à l'Université de Berlin.

Procédés métallurgiques en général. — On sait que l'extraction du plomb de la galène se pratique par deux méthodes différentes : la réaction et la réduction. La première s'exécute dans un fourneau à réverbère, la seconde dans un four à manche. Le choix de l'une ou l'autre de ces deux méthodes dépend surtout de la nature de la gangue dans laquelle la galène se présente.

Dans les terrains de sédiment, notamment dans le calcaire du devon, du silur et des couches tertiaires, la galène est accompagnée de divers composés de plomb secondaires, tels que le carbonate, le sulfate, le massicot et autres; mais, comme minerais de métaux étrangers, on ne rencontre à côté d'elle que la calamine et l'hématite brune. La galène alors est relativement pure, du moins elle est exempte de minerais de cuivre; dans ce cas sont les remarquables gisements de galène dans le grès clair, par exemple ceux de la rive nord de l'Eifel. Par les traitements préparatoires, on la sépare facilement de ses impuretés consistant uniquement en corps oxydés (carbonate de chaux, quartz, oxydes de zinc et de fer), et elle se présente pour le traitement définitif à l'état presque pur. Pour cette galène, et pour elle seule, convient le grillage dans le fourneau à réverbère.

Mais le sulfure de plomb existe aussi dans les roches cristallines plus anciennes, dans les schistes et dans les terrains paléozoïques. Là la galène est mélangée d'un grand nombre de minerais d'autres métaux : pyrites sulfureuses et arsenicales, blende, bournonite, cuivre gris, pyrite cuivreuse, minerais d'argent, et la gangue est formée de quartz, de spath calcaire, spath pesant, spath fluor et fer spathique. Même après le triage et la séparation de la gangue, le minerai contient, dans des proportions importantes, des sulfures de plomb, de fer, de cuivre et de zinc. Dans ce cas, et lors même que la galène s'y trouve en quantité prépondérante, le minerai de plomb ne saurait être traité par le grillage dans le fourneau à réverbère, et la méthode par réduction lui est seule applicable.

Le procédé par le fourneau à réverbère consiste en un grillage partiel de la galène; il se forme de l'oxyde et du sulfate de plomb qui, dans une seconde phase de l'opération où la

température est augmentée jusqu'à la fusion de la masse, réagissent sur la partie de la galène non encore décomposée, et séparent le plomb métallique.

Si l'opération est bien conduite, il n'y a que peu de résidu dans la sole du four; s'il arrive que la première phase du grillage a duré trop longtemps, on est dans l'habitude d'ajouter du charbon pour réduire l'excès d'oxyde ou de sulfate. Cette méthode est évidemment aussi simple que possible, mais à condition que le minerai ne renferme pas de sulfures de métaux étrangers.

En Angleterre, l'emploi de la méthode du fourneau à réverbère dans la métallurgie du plomb paraît dater d'une époque déjà assez ancienne; en Allemagne, elle n'est introduite que depuis quelques dizaines d'années.

Nous possédons sur le procédé anglais un exposé complet de Percy, dans son *Metallurgy of Lead*, Londres 1870. L'usine de Bagillt, près Holywell, dans le Flintshire, y est prise pour modèle. Mais des données analytiques contenues dans ce travail il résulte que le rendement, dans le four, n'est que de 80 à 86 pour 100 de plomb, vu que la masse qui surnage le métal réduit (*grey slag*) renferme encore 53 pour 100 de plomb à l'état d'oxyde et de carbonate. C'est là une grande imperfection du procédé, et on ne comprend pas pourquoi on fait durer si longtemps la période d'oxydation, et pourquoi on n'ajoute pas de réducteur, du minerai brut ou du charbon, afin de décomposer, ne fût-ce qu'en partie, les produits oxydés.

La meilleure manière de procéder paraît être celle que l'on suit à Bleiberg, près Kærnthen, où, dans des fours beaucoup plus petits, on obtient 96 pour 100 de plomb.

Dans l'usine Friedrich, près Tarnovitz, dans la haute Silésie, où la méthode du fourneau à réverbère est pratiquée depuis une dizaine d'années, les résidus contiennent 40 pour 100 de plomb, et le rendement peut s'évaluer à 87.5 pour 100.

Dans ces derniers temps, les usines de la Province rhénane ont pris un grand développement; une partie de leurs matériaux d'exploitation est formée par la galène dont est imprégné le grès des bords de l'Eifel. En 1866, il a été mis en œuvre, dans ces usines, 39,753,650 kilogrammes de minerai, dont 22 millions ont été fournis par la montagne de Commern.

Dans les usines de Mechernich et de Münsterbuch, près Stolberg, les *chlichs*, après avoir traversé la période de grillage, sont chauffés jusqu'à fusion complète sur la sole du même four à réverbère, qui a 30 mètres de longueur; ils se réduisent en une masse vitreuse brune qu'on détache avec un fer. Cette masse renferme encore 1 pour 100 de soufre, correspondant à 7 ou 8 pour 100 de galène; on la traite dans le haut-fourneau en lui ajoutant 50 pour 100 de scorie provenant de l'extraction du fer, et 50 pour 100 de calcaire.

Cette manière de procéder est nécessitée par la grande quantité de substance quartzeuse dont les chlichs sont mélangés, et qui ont pour effet de former sur la sole du four un silicate de plomb très-fusible. La silice évidemment contribue énergiquement à chasser le soufre. — Le silicate de plomb est décomposé par les scories basiques, les oxydes de fer, la chaux et les gaz du four, en vertu de réactions faciles à comprendre.

La méthode par réduction. — Le principe de cette méthode est, comme on sait, la décomposition du sulfure de plomb par le fer; mais l'expérience a montré que cette décomposition n'est jamais complète, et même il a été reconnu par les recherches de Nolte que, dans le cas le plus favorable, on n'obtient que les $^{11}/_{12}$ du plomb, de sorte que le traitement consécutif auquel il faut encore soumettre le minerai constitue une partie importante du procédé.

La partie essentielle de cette méthode est restée pendant longtemps sans subir aucun changement; mais, dans ces derniers temps, des modifications profondes ont été introduites aussi bien dans le procédé même que dans le mode de construction des fours. — Les usines du Haut-Harz offrent un exemple très-intéressant de ces transformations.

Les mines du Haut-Harz fournissent une galène dont la gangue renferme des pyrites sulfureuses et cuivreuses, de la blende, de la bournonite, etc., de sorte que, outre l'argent, le cuivre, le zinc et l'antimoine jouent aussi un certain rôle dans le minerai. Pendant longtemps cette galène était soumise à une fusion partielle dans les hauts-fourneaux; les mattes

qui tombaient étaient grillées et fondues de nouveau, jusqu'à ce qu'elles abandonnassent assez de plomb pour que leur proportion de cuivre permît de les traiter pour ce métal. Ce procédé était considéré comme avantageux au point de vue de l'extraction de l'argent; mais on savait bien que l'on perdait 8 à 9 pour 100 de plomb.

On essaya, en conséquence, d'opérer dans des fourneaux à réverbère, mais ces tentatives échouèrent; la présence de quartz, de fer spathique et autres corps étrangers dans la masse du minerai lui communique une grande tendance à fondre, ce qui rend le grillage sur la sole impossible.

On revint donc à la méthode du haut-fourneau; on la modifia seulement en ce que, au lieu d'ajouter au minerai du fer métallique, on utilisait dans ce but les scories du Bas-Harz qui renfermaient plus de 50 pour 100 de fer; par la fusion, elles donnaient du fer doux et permettaient, en outre, de tirer parti du cuivre dont elles étaient mélangées.

Presque à la même époque, on faisait des expériences avec le four imaginé par Rachette. Ce four est quadrangulaire et allongé; ses côtés les plus longs vont en s'élargissant vers le haut, et contre chacun d'eux sont disposées des formes contenant de l'eau. On le chargeait par en haut à la manière d'un haut-fourneau. Ces expériences donnèrent des résultats favorables; le rendement en plomb s'éleva à 92 pour 100, tandis que la matte n'en contenait que 8 pour 100, et les scories que 0,2 pour 100. Ce procédé fut adopté, en 1867, dans les usines de Claussal, Altenau et Lautenthal (1).

Cependant le four Rachette a ses inconvénients qui consistent surtout dans la forme de la section de la cuve, dans les angles de laquelle la température n'est pas assez élevée. Un progrès important a donc été réalisé par Kart, qui proposa des fours ronds à quatre ou cinq formes. Leur cuve s'élargit vers le haut, comme dans le four Rachette, ce qui rend plus lente l'ascension des gaz; leur gueulard restant également froid, il se produit peu de poussière et la perte de plomb par volatilisation est réduite au minimum.

A la place de scories cuivreuses du Bas-Harz, on employa plus tard la matte de plomb grillée. La composition de la matte et des scories formées pendant tout le cours de la fusion ne semble pas différer beaucoup de ce qu'elle avait été dans l'emploi des scories cuivreuses; la seule différence c'est que les mattes sont plus pauvres en plomb. En revanche, le produit principal, le plomb d'œuvre, renferme comparativement plus de cuivre et moins d'antimoine; mais il faut dire que le procédé de désargentation par le zinc, actuellement adopté, permet de séparer le cuivre d'une manière presque complète.

Traitement du plomb argentifère. — On sait qu'une grande partie de l'argent que l'on retire de la terre ne provient pas des minerais d'argent proprement dits, mais de la galène argentifère.

L'extraction de l'argent du plomb est une opération métallurgique importante. Depuis des siècles, elle s'opère par la *coupellation*, procédé qui consiste à fondre le plomb au contact de l'air; le métal s'oxyde et se transforme en litharge. En Allemagne la coupellation s'exécute sur des soles fixes recouvertes d'un dôme mobile; en Angleterre, c'est la sole qui peut être déplacée.

Le plomb argentifère qui résulte des réactions de la fusion est généralement pauvre en argent. Celui des usines du Haut-Harz, par exemple, n'en renferme que 1.4 à 1.7 millième. Pour en extraire l'argent, les plombs pauvres sont traités d'abord par un raffinage préparatoire, puis le produit de plusieurs de ces opérations est soumis à une coupellation définitive. Cette manière de procéder occasionne de grandes pertes d'argent et de plomb, au point que si le plomb est très-pauvre; si, notamment, il contient moins de $^1/_4$ de millième d'argent, l'extraction n'est plus praticable.

Il y a déjà quarante ans environ que Pattinson arriva, par un procédé nouveau, à rassembler l'argent contenu en très-faibles proportions dans de petites quantités de plomb, et à en rendre ainsi l'extraction économique : c'est le procédé par *cristallisation*. Il repose, comme on sait, sur ce principe que lorsqu'une grande masse de plomb argentifère fondu se refroidit

(1) Voir *la Métallurgie* de Percy.

lentement, il se forme dans son sein des cristaux plus pauvres en argent que la masse primitive, en même temps que, dans la partie restée liquide, la proportion d'argent se trouve augmentée. En retirant les cristaux, en les refondant et faisant cristalliser de nouveau, on obtient des cristaux plus pauvres que les premiers; et, répétant ces manipulations un aussi grand nombre de fois que possible, c'est-à-dire tant que la cristallisation peut avoir lieu, on arrive finalement à avoir du plomb presque exempt d'argent. En exécutant, d'un autre côté, le même travail sur les portions successives de plomb liquide, on obtient un plomb riche, qui peut être soumis avantageusement à la coupellation.

De l'Angleterre, le procédé Pattinson s'est vite répandu sur le continent; le principe qui lui sert de base, ce fait notamment qu'un plomb plus pauvre en argent cristallise à une température plus élevée qu'un plomb plus riche, a provoqué de nombreuses discussions théoriques qui cependant n'aboutirent pas à fournir une explication suffisante du phénomène.

La méthode de concentration de Pattinson est aujourd'hui abandonnée dans beaucoup d'endroits; non qu'elle soit mauvaise, mais parce que depuis on en a trouvé une autre plus avantageuse : c'est l'*extraction par le zinc*, inventée en 1842 par Karsten.

Le célèbre métallurgiste allemand avait reconnu que le plomb argentifère est presque complètement séparé de son argent par le zinc.

On sait que le plomb et le zinc fondus ensemble ne se mêlent pas dans toutes les proportions, mais qu'ils forment deux alliages, l'un de plomb et d'une petite quantité de zinc, 2 pour 100 au plus; l'autre de zinc et de plomb, dans le rapport inverse du précédent. Karsten chercha à séparer *mécaniquement* les deux alliages, dont le plus léger, le zinc plombifère, retenait l'argent; mais il se heurta contre des difficultés, et l'application en grand de son procédé ne réussit pas. Dix ans plus tard, le même principe ayant été breveté en Angleterre, Karsten reprit ses expériences et acquit la conviction que la désargentation du plomb par le zinc est presque complète, pour une proportion d'argent qui peut descendre jusqu'à 14 dix-millièmes, et qu'elle est opérée par une quantité de zinc égale à 1.5 pour 100 du poids du plomb. Mais il ne parvenait toujours pas à séparer d'une manière suffisante les deux alliages de plomb et de zinc, et le procédé ne put encore être exécuté dans les fabriques. D'ailleurs, à cette époque, on commença aussi en Allemagne à s'intéresser à la méthode de Pattinson.

En Angleterre, A. Parkes, qui ne connaissait probablement pas la découverte de Karsten, s'était, depuis 1850, fait breveter le même principe, et nous trouvons dans l'ouvrage de Percy la description du procédé de désargentation par le zinc, comme il était pratiqué en 1859 dans les Lanelly lead Works.

Lorsque le zinc qui avait absorbé l'argent s'était solidifié, on l'enlevait avec des cuillers percées de trous, de la surface du plomb encore liquide; en le chauffant d'une manière convenable, on en séparait par liquation une partie du plomb qu'il renfermait, et l'on distillait le reste dans des tubes, selon la méthode belge, pour chasser le zinc.

Ici déjà l'on voit que le zinc argentifère que l'on enlève, sous forme d'écume, de la surface du plomb fondu, n'est pas un alliage de zinc et d'argent, mais plutôt un mélange de cet alliage et d'une grande quantité de plomb, car, même après la liquation, il en renferme encore, paraît-il, 40 à 50 pour 100, et, d'un autre côté, comme le plomb n'est pas capable de dissoudre plus de quelques centièmes de zinc, de même que, réciproquement, le zinc ne peut s'allier à de grandes quantités de plomb, la masse métallique en question ne peut être qu'un mélange mécanique.

Le plomb était écrémé à plusieurs reprises et, finalement, soumis à l'affinage.

Il serait alors, d'après Percy, complétement affranchi du zinc, et ne retiendrait plus qu'un dix-millième d'argent.

On ne sait si, en Angleterre même, ce procédé a reçu quelques perfectionnements; mais dans les usines de la rive gauche du Rhin (Call, Commern), il a été depuis cinq ou six ans l'objet de nombreux efforts dirigés dans ce sens (1).

---

1) Gruner. *Ann. Min.* [6], t. XIII, p. 325.

A Braubach, on fondit, après la liquation, l'alliage zinc, argent et plomb avec du chlorure de plomb, dans le but d'éloigner le zinc sous forme de chlorure volatil.

A Call, suivant une communication de Bergholz (1), l'alliage ressué et oxydé en même temps fut traité par l'acide chlorhydrique, et la masse, après évaporation, fut fondue avec une nouvelle quantité d'alliage, ce qui également fournit du chlorure de zinc et du plomb; pour affranchir du zinc le plomb désargenté, on le refondit avec du sulfate de zinc et du sel marin, puis on l'affina (2).

On a aussi essayé de séparer le plomb du zinc par le sel marin seul (Commern).

Dans l'usine de Clausenthal, on s'est servi, dans le même but, des sels de déblai de Stassfurt; on remplaça la liquation par une seconde fusion de la masse, après laquelle on faisait écouler l'alliage de plomb, le plus lourd, dans une chaudière installée plus bas; l'alliage de zinc était traité pour plomb dans un haut-fourneau, avec des scories de la fabrication de fer.

Vers la fin de l'année 1856, l'extraction de l'argent du plomb au moyen du zinc est entrée dans une phase nouvelle. C'est à cette époque, en effet, que Cordurié faisait breveter en Angleterre un procédé de séparer le zinc du plomb par l'emploi de la vapeur d'eau.

On savait par d'anciennes expériences de Régnault (3) que le zinc décompose l'eau au rouge modéré, et que le plomb ne le fait qu'au rouge-blanc : c'est sur ce principe que s'est basé Cordurié. Le procédé, tel qu'il s'exécute dans les usines Rotschild, au Havre, a été décrit dans tous ses détails par Gruner (4) et mieux encore par Bræuning el Wedding (5), qui relatent aussi les résultats que les expériences sur le même procédé ont fournis dans le Haut-Harz et à Tarnowitz. Dans la première de ces deux localités, on avait renoncé à traiter les plombs pauvres par des sels, parce que la séparation du zinc se fait mieux par la liquation à une haute température; et, d'ailleurs, la refonte, dans le haut-fourneau, de l'alliage argentifère de plomb et de zinc avec de la litharge, pour oxyder le zinc et le transformer en scories, était très-difficile à opérer, la masse étant très-peu fusible; l'opération, en outre, occasionnait une grande perte d'argent.

Toutes ces raisons ont fait essayer aussi en Allemagne le procédé par la vapeur d'eau, et c'est ce procédé qui, considérablement perfectionné, y est maintenant exclusivement adopté (6).

Lorsque le zinc, introduit dans le plomb argentifère en fusion, s'est emparé de l'argent et s'est rassemblé à la surface sous forme de laitier (chargé de plomb), on laisse écouler le plomb dépouillé; on chauffe au rouge chacun des deux produits dans des chaudières closes, et lorsque cette température est atteinte, on fait arriver la vapeur d'eau sur la masse incandescente. La vapeur d'eau est décomposée par le zinc, en donnant de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc. L'oxyde, entraîné par le courant de vapeur, se rend dans des chambres de condensation, où il est recueilli pour être utilisé comme matière colorante. Le produit argentifère est traité par coupellation; on y ajoute aussi les masses chargées d'oxyde de plomb et d'oxyde de zinc qui se sont formés secondairement lorsqu'on a fondu ensemble ces deux métaux.

Dans le Haut-Harz, l'application du procédé est actuellement concentrée dans l'usine de Lautenthal. D'après une analyse de l'auteur, le *laitier de zinc* qu'on obtient dans cette usine est composée de :

Plomb	91.05
Zinc	5.21
Cuivre	3.50
Argent	0.238
	100.00

(1) Bergholz. *Zeitschr. f. d. pr. Berghüttenwesen*, t. XVI, p. 268.
(2) Comp. aussi Zeiller et Henry dans *Ann. Min.* [6], t. XVII, p. 447.
(3) Régnault. *Ann. chim. phys.*, t. LXII, p. 363.
(4) Gruner. *Ann. Min.* [6], t. XIII, p. 395.
(5) Bræuning et Wedding. *Preuss Zeitschrift*, t. XVII, p. 231.
(6) V. la *Métallurgie* de Percy.

L'expérience a montré que l'or et le cuivre s'allient avec le zinc plus facilement et, par suite, plus vite que l'argent. C'est pourquoi on traite d'abord le plomb par une petite quantité de zinc (0.16 pour 100) ; on obtient ainsi un *laitier de cuivre* que l'on traite à part : il renferme la totalité de l'or qui existait dans le plomb, et une grande partie de cuivre.

Dans un échantillon de ce laitier de cuivre, l'auteur a trouvé :

Plomb	89.46
Zinc	5.78
Cuivre	4.52
Or	0.243

Plomb du commerce. — On comprend que le plomb du commerce ne doit jamais être chimiquement pur. L'antimoine, le cuivre et le fer n'y manquent jamais ; souvent il renferme du zinc, du nickel, du bismuth ; il retient aussi de l'argent, mais en quantité minime : 1 partie sur 20,000 ou sur 40,000, de sorte qu'on n'en tient pas compte. Tous ces métaux, mais surtout l'antimoine, le zinc et le bismuth, nuisent à la souplesse du plomb ; mais depuis l'introduction du raffinage et du ressuage, et surtout depuis l'adoption du procédé par la vapeur d'eau, le plomb du commerce est devenu beaucoup plus pur. C'est ce que l'on voit bien dans le plomb du Haut-Harz, dont la première qualité est maintenant excellente. Dans celui de l'usine de Lauthental (1870), il y a, d'après Hampe :

Antimoine	0.0057 pour 100.
Cuivre	0.0014 —
Fer	0.0023 —
Zinc	0.0008 —
Nickel	0.0007 —
Bismuth	0.0055 —

ou

1	partie	d'antimoine	sur	17,544	parties de plomb.
1	—	de bismuth	—	18,181	—
1	—	de fer	—	43,478	—
1	—	de cuivre	—	71,428	—
1	—	de zinc	—	125,000	—
1	—	de nickel	—	142,857	—

La *Métallurgie* de Percy contient un tableau des compositions des plombs du commerce.

Fresenius (1) et Hampe (2) ont rendu de grands services à l'analyse du plomb. D'après Bannau et Kræmer (3), on trouve aussi quelquefois dans le plomb du cadmium et du soufre (jusqu'à 0.002 pour 100).

Ces auteurs donnent, en outre, des renseignements précieux sur les substances que l'on rencontre dans le plomb.

A l'exposition de Vienne, les résultats de la désargentation du plomb ont été excellemment mis en évidence par les produits des usines royales du Haut-Harz (Clausthal, Lautenthal) et de l'usine Friedrich, près Tarnowitz, aiusi que par ceux des usines de Freiberg, d'Ems, de Mechernich, de Stolberg, de la Compagnie Rhin-Nassau, de Call.

Action de l'eau sur le plomb. — Dans ces dernières années encore, on a souvent agité la question de savoir si l'eau se charge de plomb dans des conduites de ce métal. Toutes les expériences sont d'accord pour établir que la présence dans l'eau de très-petites quantités de sels empêchent le plomb de s'y dissoudre, mais que dans l'eau douce il se forme un peu d'hydrocarbonate insoluble (4).

---

(1) Fresenius. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 148.

(2) Hampe. *Preuss Zeitschrift*, t. XVIII, p. 195.

(3) Bannow et Kræmer. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 545.

(4) Comp. Dumas, Fordos, Belgrand, Robiette, Marais dans les *Comptes-rendus*, t. LXXVII, p. 77, 1054, 1099, 1186, 1272, 1529.

Fabrication du minium. — Bien que la manière dont on opère la transformation du plomb en minium soit connue en général, il est certain cependant que cette fabrication possède ou croit posséder, sur la construction des fours et sur les détails du procédé, certaines particularités qu'elle soustrait au regard des étrangers. On sait que le plomb métallique passe dans le four à l'état d'oxyde jaune amorphe (massicot), qui seul est susceptible de s'oxyder, à un degré supérieur tandis que les oxydes cristallisés par voie de fusion (litharge) sont dépourvus de cette propriété.

Percy, dans son *Metallurgy of lead*, traite aussi, en appendice, de la fabrication du minium. Il décrit les fours usités en Angleterre pour la production du massicot et du minium. Ces fours (appelés *drossing* et *colouring*) rappellent un peu nos fours de boulangers. Il décrit aussi les diverses manipulations, parmi lesquelles il faut peut-être relever comme nouveau le procédé consistant à débrasser des particules métalliques l'oxyde formé par calcination, à le sécher ensuite pendant quarante-huit heures, en réglant la température, et à le chauffer jusqu'à ce qu'il acquière la teinte voulue. Il n'est pas besoin de dire que le produit renferme des quantités très-variables d'oxyde de plomb, ni qu'il faut employer du plomb exempt de cuivre si le minium est destiné à la fabrication du cristal.

Céruse. — La fabrication de la céruse a été exposée dans les Rapports sur l'Exposition de 1855, par Stas, et dans ceux sur l'Exposition de 1862, par A.-W. Hoffmann.

Les méthodes hollandaise, autrichienne, française et anglaise existent encore aujourd'hui.

Pour ce qui est de la méthode hollandaise, aujourd'hui pas davantage, elle n'offre aucune modification importante dont il y aurait lieu de rendre compte. D'après Lunge (1), qui en décrit le mode d'exécution à Chester, elle serait aujourd'hui la seule que l'on emploie en Angleterre.

Par méthode allemande ou autrichienne, on désigne un procédé dans lequel des vapeurs de vinaigre bouillant et de l'acide carbonique développé par un feu de charbon sont dirigées dans des chambres, dans lesquelles des plaques de plomb sont suspendues sur des tringles de bois. Les plus grandes fabriques de céruse d'Autriche, dont le produit est renommé depuis longtemps, emploient l'excellent plomb de Bleiberg, connu dans le commerce sous le nom de *plomb de Villach*. (Ces fabriques appartiennent au baron Herbert, elles sont situées à Klagenfurt et dans la vallée de Lavant du Kærnth.) Dans ces fabriques les nappes de plomb sont suspendues, dans des chambres fortement chauffées, au-dessus de cuves en bois contenant un liquide en fermentation. Ce liquide est composé en partie de moût de pommes (toute la vallée de Lavant n'est qu'un grand jardin fruitier), et en partie d'une infusion d'un raisin de qualité inférieure que l'on tire du Levant par Trieste. Dans ces chambres, où l'on ne peut tenir plus de quelques minutes (température 40 degrés) (2), la formation d'alcool et son oxydation à l'état d'acide acétique ont lieu d'une manière continue.

La méthode anglaise et la méthode française, dont Thenard a donné l'explication, ont pour base le même principe. On fait bouillir du vinaigre avec un excès de litharge, et on le transforme ainsi en une dissolution d'acétate de plomb basique. Au moyen de l'acide carbonique, on obtient un précipité d'hydrocarbonate de plomb, qui, comme on sait, couvre moins bien que la céruse hollandaise. En Angleterre, où l'acide carbonique est obtenu par la combustion du coke, le produit avait souvent une teinte jaunâtre (sans doute à cause du sulfure de plomb).

Cette industrie offre un grand intérêt dans les endroits où elle se sert de l'acide carbonique qui s'échappe du sein de la terre. Ainsi, sur l'ancien terrain volcanique de l'Eifel, où des exhalaisons d'acide carbonique ont lieu sur une échelle colossale, il existe une source qui fournit 3000 pieds cubes d'acide carbonique libre dans les vingt-quatre heures. Cette source est située près de Bourgbrohl, dans la partie de la vallée de Brohl, célèbre par ses gisements de strass, qui prend son origine sur le flanc extérieur de la couronne de montagnes qui entoure le lac Laach. On a entouré cette source d'une construction en forme de tour, du haut de

(1) Lunge. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 46.
(2) Appréciation de l'auteur après constatation personnelle.

laquelle la solution d'acétate de plomb basique tombe sous forme de pluie et rencontre l'acide carbonique qui s'élève du sol.

Bannow (1) a donné une description des appareils servant à alimenter les chambres dans lesquelles on fait arriver les vapeurs de vinaigre et l'acide carbonique.

Le major Wrigt et Jones (2) ont recommandé d'employer, dans cette opération, une plus grande pression dans l'intérieur des chambres, d'introduire de l'ammoniaque à la fin de la réaction, pour décomposer l'acétate de plomb qui pourrait encore exister, et de séparer ensuite les sels ammoniacaux au moyen de la vapeur d'eau. D'après Gardner, la pratique aurait démontré l'utilité de ce procédé.

L'acide carbonique provenant de la combustion du coke, ne pouvant être employé directement à la fabrication de la céruse, à cause de l'acide sulfhydrique dont il est mélangé, il y a lieu d'attribuer une certaine valeur à la proposition d'Ozouf (3) qui veut faire combiner cet acide à du carbonate de soude et décomposer ensuite le bicarbonate formé par une température de 100 degrés. Ozouf fait remarquer, en outre, que la quantité d'acide carbonique à employer a une limite qu'il ne faut pas dépasser; car il semble, en effet, qu'à la fin de la réaction une partie de carbonate normal est précipité, ce qui nuit au pouvoir couvrant de la céruse.

On connaît les nombreux procédés qui, depuis longtemps déjà, ont été proposés pour la fabrication de la céruse, tels, par exemple, que celui de recouvrir des plaques de zinc avec du sulfate de plomb humide, et de les immerger dans une solution de sel marin, ou encore celui d'exposer à l'action de l'acide carbonique les cristaux de plomb formés dans le procédé de Pattinson, après les avoir mis en contact avec une solution d'acétate de plomb, etc. Parmi les projets plus récents, nous mentionnons celui de Dole et Milner (4) qui consiste à mettre la litharge ou un sel de plomb basique et insoluble, réduits en une bouillie liquide, en contact prolongé avec des bicarbonates alcalins entre des meules. De nombreux procédés ont aussi été indiqués pour obtenir la céruse directement de la litharge, mais ils ne paraissent pas avoir une grande valeur.

Parmi un certain nombre d'autres modes de préparation qui ont été proposés, nous mentionnerons ceux de Rowan (5) et de Milner (6).

Il est arrivé souvent que la céruse obtenue par la méthode hollandaise avait une teinte jaunâtre; des recherches spéciales ont été entreprises, dans ces derniers temps, pour en découvrir la cause.

La teinte brune proviendrait, d'après Baker (7), de la présence de l'argent à l'état très-divisé, et on la produirait toujours en ajoutant au plomb un peu d'argent. Baker a trouvé dans une céruse présentant cette teinte, 0.058 millièmes d'argent, tandis qu'une céruse blanche n'en renfermait que 0.005 millièmes. Cependant il n'y a guère de plomb qui ne contienne un peu d'argent.

Dans un article sur les matières étrangères qui existent dans le plomb et leur influence sur les apparences calcaires du métal, Brigel (8) dit que la céruse prend une légère coloration rougeâtre qui provient du cuivre, que cette coloration cependant disparaît si la fabrication a lieu au contact d'abondantes quantités de gaz, et que, d'ailleurs, elle se montre surtout dans l'intérieur du produit. Mais antérieurement déjà, avait paru une étude expérimentale très-complète sur la coloration rouge de la céruse, par Bannow et Kræmer (9).

Ces auteurs examinèrent, au point de vue de leur teneur en métaux étrangers et en soufre

---

(1) Bannow. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CIV, p. 146.
(2) Wright et Jones. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CVI, p. 271.
(3) Ozouf. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 220.
(4) Dale et Milner. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 191.
(5) Rowan. *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1872, p. 1063.
(6) Milner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1873, p. 1553.
(7) Baker. *Philos. Mag.* [4], t. XXXVII, p. 344.
(8) Brigel. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 191
(9) Bannow et Kræmer. *Loc. cit.*, 1872, p. 545.

de nombreux échantillons de plomb qui renfermaient de 1 à 20 millièmes d'argent. Ils constatèrent, en outre, que la céruse rouge, en se dissolvant dens l'acide liquide très-étendu, laisse un résidu noir renfermant de l'argent, du plomb et du soufre. Pour répondre à la question principale, on transforma les divers échantillons de plomb en céruse dans des pots, sur un lit de tan, d'après la méthode hollandaise que l'on modifia en plusieurs points. Ces expériences ont conduit au résultat suivant : Les métaux étrangers, l'argent lui-même, n'ont, dans les quantités dans lesquelles ils se présentent généralement, aucune influence sur la coloration. Il en est de même du soufre. La matière rouge se forme, au contraire, dans des circonstances qui indiquent une marche défectueuse de l'opération, et, en particulier, un accès insuffisant de l'air. Cela concorde avec les résultats des expériences qui montrent que la matière rouge a toutes les propriétés du sous-oxyde de plomb.

Lorscheid (1) observe que lui aussi était antérieurement déjà arrivé aux mêmes résultats, et que la coloration rouge de la céruse est due au manque d'acide carbonique, comme le montre avec évidence le procédé allemand, dans lequel des vapeurs de vinaigre et de l'acide carbonique se rendent dans les chambres où se trouve le plomb.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

DE LA CONSTITUTION DE L'OUTREMER

Par Jul. Philipp (2).

Les nombreux travaux que l'on a faits pour élucider la constitution de l'outremer ne nous ont guère appris autre chose que la composition qualitative de ce corps intéressant. Des théories dont aucune n'a obtenu l'assentiment général, des résultats bien rares et même insignifiants, on peut le dire : c'est là tout ce qui a vu le jour depuis une longue série d'années de recherches. Faut-il donc s'étonner qu'après tant d'essais infructueux, les chimistes aient éprouvé longtemps une certaine répuguance à s'occuper d'un problème intéressant il est vrai, mais dont la solution très-difficile n'était rien moins que certaine? Dans ces derniers temps seulement on a vu quelques investigateurs se placer à de nouveaux points de vue pour apprécier la question en litige; les idées qui les inspiraient ont paru dignes de vérification. Depuis cette époque on a recommencé à faire de vigoureux efforts pour atteindre le but auquel on tend depuis si longtemps.

J'ai essayé, moi aussi, de m'en rapprocher par de nouvelles voies. Ai-je réussi dans ce dessein ? Je ne saurais le dire dès aujourd'hui; car je ne considère pas comme terminés les essais dont je vais rendre compte.

Je commencerai par faire connaître les points principaux sur lesquels ont porté mes recherches, et je donnerai sur ce sujet quelques détails empruntés aux principales publications relatives à la constitution de l'outremer.

Une des plus grandes difficultés à laquelle viennent se heurter tous ceux qui étudient l'outremer, c'est que l'on ne connaît même pas la composition quantitative empirique de cette combinaison à l'état de pureté ; dans les nombreuses analyses que l'on connaît, la proportion de SiO^2 varie entre 25 et 46 pour 100, la proportion de Al^2O^3 varie entre 23 et 38 pour 100, celle de Na^2O entre 14 et 23 pour 100 et celle de S entre 4 et 13 pour 100. Ces différences proviennent peut-être de ce que les premiers produits de la fabrication étaient des mélanges d'outremer pur avec du silicate blanc en proportions variables. Reinh. Hoffmann (1) a soutenu l'opinion que l'outremer bleu fabriqué d'après les procédés modernes était réellement une combinaison chimique ne contenant que quelques impuretés ; c'est lui qui le pre-

(1) Lorscheid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 21.

(2) Justus Liebig. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIV, p. 132.

(3) *Reports by the Juries*, London, 1863, p. 73, et *Notizen über Ultramarin*, Notices sur l'outremer autographiées pour le jury de l'Exposition de Vienne, 1873. *Wagner's Jahresbericht*, 1873.

mier a jeté quelque lumière sur les véritables causes des différences de composition de l'outremer; il a prouvé qu'il y a des espèces différentes d'outremer bleu; l'une contenant peu de silicium, l'autre beaucoup, la première bleu rosé, la seconde bleu pur, la première difficilement attaquable par une solution d'alun, la seconde très-facilement. L'analyse a prouvé que dans les espèces pauvres en silice $\frac{Al^2O^3}{SiO^2} = \frac{1}{1,28}$ et que la proportion de soufre est de 8 pour 100, tandis que dans les espèces riches en silice $\frac{Al^2O^3}{SiO^2} = \frac{1}{1,70}$ et la proportion de soufre est de 14 pour 100 environ. Ce groupement n'est pas absolu; selon que le rapport $\frac{Al^2O^3}{SiO^2}$ varie, on obtient un grand nombre de membres intermédiaires dont la teneur en soufre et les propriétés physiques témoignent de variations correspondantes.

Dans l'étude de la constitution de l'outremer, on a depuis lors eu égard principalement à deux points : 1° la manière dont l'outremer se comporte en présence des réactifs, et surtout des acides; et 2° le rapport dans lequel l'outremer vert et l'outremer bleu se trouvent l'un vis-à-vis de l'autre. Déjà depuis longtemps on avait observé que, dans la décomposition de l'outremer par les acides, une partie du soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré tandis qu'une autre partie se sépare à l'état libre et reste mélangée à l'acide silicique; qu'en outre l'outremer vert et l'outremer bleu se comportent différemment dans cette circonstance. L'outremer vert abandonne la plus grande partie du soufre, sous forme d'hydrogène sulfuré, et n'en dépose qu'une petite quantité à l'état libre. S'agit-il de l'outremer bleu ? C'est le contraire qui a lieu. La plus grande partie du soufre reste isolée; il ne se dégage qu'une petite quantité de ce corps à l'état d'hydrogène sulfuré. D'après quelques observateurs, la première partie est à la seconde dans le rapport de 4 à 1. De plus, la solution qui se produit, quand on décompose l'outremer bleu par les acides, contient encore de petites quantités d'acide sulfurique.

Les travaux qui ont été faits jusqu'aujourd'hui témoignent de la grande importance que l'on a attribuée à ces divers modes de séparation du soufre de l'outremer. Dans toutes les analyses, on a déterminé ces quantités de soufre par des méthodes imparfaites, il est vrai, et l'on a désigné par Sa le soufre de l'hydrogène sulfuré, par Sb le soufre à l'état libre et par Sc le soufre de l'acide sulfurique.

La diversité des réactions du soufre de l'outremer en présence des acides a donné lieu à des interprétations différentes. La plus grande partie des chercheurs qui m'ont précédé sont partis de l'idée que l'outremer contient un silicate d'alumine et une combinaison sulfurée du sodium. Il est rare de rencontrer l'expression de cette idée que le soufre pourrait aussi être combiné à l'aluminium ou au silicium. Les raisons pour lesquelles on a cru que le soufre était combiné surtout avec le sodium, ces raisons les voici : c'est que les combinaisons du soufre et du silicium sont très-facilement décomposables par l'eau; c'est que lorsqu'on chauffe de l'outremer dans du chlore, il ne se forme pas de chlorure d'aluminium ou de silicium; tout au plus, quand on chauffe fortement s'en forme-t-il des traces insignifiantes. Cette démonstration est due particulièrement à Ritter. Si, lors de la décomposition de l'outremert vert, presque tout le soufre se dégage sous forme de H^2S, et s'il ne se sépare que de petites quantités de soufre à l'état libre, quelques chimistes tels que Breunlin (1), Gentele (2), Bœckmann (3), etc., ont expliqué ce fait en disant que l'outremer bleu contient un polysulfure de sodium, un pentasulfure par exemple, tandis que l'outremer vert contient un monosulfure. Les équations suivantes expliquent les différences d'attitude que présentent ces composés mis en présence des acides. Voici ces équations :

$$Na^2S + 2HCl = 2NaCl + H^2S$$
$$\text{et } Na^2S^5 + 2HCl = 2NaCl + H^2S + S^4.$$

(1) Justus Liebig. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 295.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXL, p. 223.
(3) Justus Liebig. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 212.

Stœlzel (1), Ritter (2), Wilkens (3), etc., ont soutenu une opinion différente. Ces chimistes affirment qu'à côté du sulfure de sodium, l'outremer bleu contient encore des polythionates et notamment de l'hyposulfite de sodium; ils ont expliqué la formation d'un dépôt de soufre au moyen d'une décomposition simultanée du sulfure de sodium et du polythionate.

Une grande partie des précédents travaux sur l'outremer a été consacrée à l'étude de cette question : l'outremer bleu contient-il ou ne contient-il pas de combinaisons oxygénées de soufre? Mais on n'était pas parvenu à obtenir une réponse catégorique à cet égard. Après divers essais ayant pour objet de déceler la teneur en combinaisons oxygénées du soufre par décomposition de l'outremer en présence de sels métalliques qui retiennent de l'hydrogène sulfuré, Schützenberger (4) le premier parvint, au moyen d'un simple essai, à prouver d'une manière certaine, incontestable, la présence de certaines combinaisons oxygénées du soufre. Il chauffa de l'outremer dans un courant d'acide carbonique avec de l'acide chlorhydrique et conduisit dans de l'eau les gaz qui se dégagèrent; l'eau se troubla par séparation de soufre, ce qui prouva que pendant la décomposition il s'était dégagé simultanément H^2S et H^2O.

Reinh. Hoffmann a fait naguère un pas de plus, et il a essayé de doser l'acide sulfureux et l'acide hyposulfureux. Si l'on décompose l'outremer par les acides en présence d'une solution d'iode, l'iode agit comme il suit sur les sulfures qui peuvent être contenus dans l'outremer :

$$Na^2S + I = 2NaI + S;$$
$$Na^2SO^3 + H^2O + I^2 = Na^2SO^4 + 2HI;$$
$$2Na^2S^2O^3 + I^2 = Na^2S^4O^6 + 2NaI.$$

En recourant à la méthode de Bunsen pour l'essai de l'iode et en utilisant habilement ces trois réactions, on parvint à prouver que dans la décomposition de l'outremer, il se forme de l'acide hyposulfureux non moins que de l'acide sulfureux et à doser ces acides. Ces recherches ont prouvé que les quantités d'acide sulfureux, d'acide hyposulfureux et d'acide sulfurique (ce dernier avait été observé depuis longtemps) sont plus considérables pour l'outremer bleu que pour l'outremer vert, mais qu'en général elles sont si faibles qu'on est amené à se demander: Ces acides témoignent-ils d'un mode spécial de combinaison du soufre dans l'outremer, ou bien annoncent-ils que l'oxydation a produit de petites doses de sulfates, de sulfites et d'hyposulfites?

Les transformations qui se produisent *lorsque l'outremer vert passe à l'état d'outremer bleu* ont été également l'objet de nombreuses recherches. Des analyses que l'on pouvait consulter, on avait conclu que dans cette transformation l'outremer vert perd du sodium et du soufre, mais plus de sodium que de soufre, de telle sorte que le rapport du soufre au sodium va en augmentant. La méthode de transformation le plus anciennement connue consiste à chauffer l'outremer vert avec du soufre en présence de l'air. Gentele a prouvé que dans cette méthode l'acide sulfureux produit par la combustion du soufre en présence de l'air est le principal agent de transformation, l'outremer vert se transformant en bleu lorsqu'on l'expose à un courant d'acide sulfureux, à une chaleur modérée. Gentele a prouvé en outre que cette transformation peut s'opérer aussi sous l'influence du chlore sec, ainsi que par évaporation répétée avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Tous ces phénomènes s'expliquèrent sans effort par l'hypothèse que l'outremer vert perd du sodium, tandis que le soufre se combine avec le reste du sulfure de sodium pour former un polysulfure. Ritter a étudié attentivement ce qui se passe lorsqu'on fait réagir SO^2 sur l'outremer vert et il a montré que 2 molécules de SO^2 réagissent alors sur 1 molécule de Na^2S, tandis qu'il se forme 1 molécule de Na^2SO^4 et qu'il se sépare 2S dont une partie reste combinée avec le Na^2S de l'outremer.

Récemment on est parvenu à conduire la fabrication de l'outremer de telle sorte que, pour transformer l'outremer vert en bleu, il n'est pas nécessaire d'ajouter du soufre; il suffit d'opérer une simple oxydation, que l'on effectue en calcinant légèrement en présence de l'air.

---

(1) Justus Liebig. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 36.
(2) *Chemisches Central-Blatt*, 1860, p. 705.
(3) Justus Liebig. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIX, p. 21.
(4) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 406.

R. Hoffmann a examiné cette transformation; il a étudié l'outremer vert ainsi que l'outremer bleu qui en dérive et il a dosé les quantités du sulfate de sodium formé; il est parvenu à des résultats qui sont en contradiction apparente avec ceux des précédents observateurs. Selon lui, lorsque l'outremer vert devient bleu, il ne sort du premier que de très-petites quantités de soufre et de sodium; une addition de soufre pendant le grillage ne produit guère d'effet appréciable, de telle sorte que la composition centésimale de l'outremer varie à peine pendant cette transformation et que le seul changement consiste dans un déplacement interne du soufre et dans une légère oxydation de ce soufre.

On croyait autrefois qu'il y avait une grande différence dans la composition chimique des deux espèces d'outremer. R. Hoffmann estime que l'outremer vert de l'ancienne fabrication était un produit intermédiaire entre l'outremer blanc et le bleu; il croit qu'à l'outremer vert d'autrefois on mêlait plus de blanc qu'aujourd'hui. Voilà la raison pour laquelle une addition de soufre était nécessaire. Elle avait pour effet de permettre la transformation du blanc en bleu. R. Hoffmann est donc enclin à regarder les petites quantités de combinaisons oxygénées du soufre qui se forment pendant l'oxydation, comme essentielles pour la constitution de l'outremer bleu.

Stein (1) s'est placé à un point de vue tout à fait nouveau pour l'examen du problème de la constitution de l'outremer. D'après diverses réactions et propriétés de l'outremer, Stein cherche d'abord à prouver que ce corps ne contient ni acide sulfureux ni sulfure de sodium. Les preuves à l'appui de ce dire ne sont cependant pas décisives. Elles reposent en partie sur des suppositions erronées. Quant à l'idée que Stein a émise sur la constitution de l'outremer, elle est plus importante et mérite plus d'attention qu'on ne lui en a accordé jusqu'à ce jour. Stein admet que le soufre se trouve, dans l'outremer, sous forme de sulfure d'ammonium. Selon lui, pendant toute la fabrication, l'argile se trouve jusqu'à un certain point désagrégée par le sulfure d'ammonium; il se forme du sulfure d'aluminium noir qui se trouve enveloppé dans une masse blanche d'argile. L'outremer est donc un mélange intime de sulfure d'aluminium noir avec du silicate blanc, en proportions stœchiométriques, et la couleur bleue de ce mélange résulte uniquement des propriétés optiques de ses éléments. On objecte que le sulfure d'aluminium est un corps facilement décomposable par l'eau. Stein répond qu'il considère le silicate de sodium et d'alumininm comme une enveloppe protectrice du sulfure d'aluminium noir; le sulfure d'aluminium ne se décompose avec dégagement de H^2S qu'après enlèvement de cette enveloppe par les acides ou autrement. D'après cette manière de voir, voici les rapports qui existent entre l'outremer blanc, le vert et le bleu. Outre le sulfure d'aluminium et le silicate, l'outremer blanc contient encore du monosulfure de sodium; dans la transformation de l'outremer blanc en vert, le monosulfure de sodium perd une partie de son métal en donnant naissance à un polysulfure qui, par sa couleur jaune mélangée avec le bleu de l'outremer, produit le vert; enfin lorsque l'outremer devient bleu, ce sulfure de sodium lui est enlevé. Stein n'a pas apporté de preuves chimiques directes à l'appui de son opinion; plusieurs réactions, telles que la constante séparation du soufre qui se produit pendant la décomposition de l'outremer bleu, semblent même la contredire; cependant l'opinion que le soufre n'est pas combiné avec le sodium, comme on l'avait supposé jusqu'à présent, mais avec l'aluminium, mérite de fixer l'attention et de provoquer des recherches plus exactes.

Il est singulier que l'attitude de l'outremer en présence des sels métalliques ait été peu observée, bien qu'il se produise, en cette occurrence, des réactions qui caractérisent l'outremer d'une manière intéressante; il y a pénurie d'indications notamment en ce qui concerne la manière dont l'outremer se comporte en présence des solutions d'alun et de sulfate de cuivre.

Dans un récent travail de Unger (2), on trouve quelques indications sur l'attitude de l'outremer en présence des sels d'argent. D'après Unger, lorsqu'on traite l'outremer par une solution de nitrate d'argent, il se forme un argento-outremer (*Silberultramarin*), c'est-à-dire un outremer dans lequel tout le sodium est remplacé par de l'argent. Unger pense qu'il n'y a pas là décomposition, accompagnée d'une formation de sulfure d'argent, car le produit n'est pas

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CXI, p. 38;
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXII, p. 224.

noir, mais vert; car fondu avec de l'azotate de sodium il se transforme de nouveau en *natro-outremer* bleu (*Natriumultramarin*), fondu avec de l'azotate de potassium il se transforme en ce potassium-outremer (*Kaliumiultramarin*), qui a été longtemps cherché. Des réactions analogues paraissent se produire quand on traite l'outremer par les sels de zinc.

La distribution du soufre, telle qu'elle se manifeste quand on décompose l'outremer vert et l'outremer bleu par les acides dépend-elle essentiellement de la constitution de l'outremer? Apporter quelques nouvelles contributions à cette étude, à celle des phénomènes qui se produisent quand on transforme l'outremer vert en outremer bleu, enfin à la connaissance des réactions de l'outremer en présence des sels métalliques : tel est l'objet de la communication suivante.

ANALYSES

Les recherches suivantes ont été faites sur un outremer vert et sur un outremer bleu de la fabrique d'outremer de Marienberg en Hesse. L'auteur doit ces échantillons et d'autres à l'obligeance de M. Reinh. Hoffman, l'habile directeur de cette fabrique. Cet outremer se prête particulièrement aux recherches, d'abord parce que, indépendamment de petites quantités de sulfate de sodium, qu'il est facile d'enlever par un lavage à l'eau, il est exempt des impuretés ordinaires Ca et Fe, parce qu'il ne contient que de petites quantités de K, et aussi parce qu'il se distingue des autres outremers par une aptitude aux réactions toute particulière. Cette aptitude se manifeste dans la facilité avec laquelle l'outremer vert se transforme en outremer bleu; mais elle ressort particulièrement des réactions ci-dessous décrites et auxquelles les autres outremers opposèrent une plus grande résistance. Cette aptitude est due sans doute à la grande finesse de la poudre.

Les analyses ont été exécutées de la manière connue; l'acide silicique a été séparé par traitement à l'acide chlorhydrique et évaporation; l'alumine a été précipitée par l'ammoniaque et les alcalis ont été dosés sous forme de chlorure ou de sulfate. Ce que l'on appelle le résidu argileux a été dosé, dans un essai particulier, par dissolution dans une lessive de soude, de l'acide chlorhydrique précipité et lavé. Je n'ai suivi de nouvelles méthodes que pour déterminer les diverses formes sous lesquelles le soufre se présente pendant la décomposition. Ces méthodes dont je me suis servi, en profitant des conseils de R. Hoffmann, avaient pour but d'obtenir, d'une manière aussi simple que possible, des valeurs numériques comparables. Pour doser la quantité de soufre qui se sépare à l'état libre, dans le traitement par les acides et que l'on peut désigner par $S\alpha$, l'outremer a été traité par l'acide chlorhydrique, au bain-marie, jusqu'à siccité; $SiO^2 + S\alpha$ ainsi séparés ont été rassemblés sur un filtre pesé et lavés; une quantité pesée de ce précipité a été traitée par l'acide fluorhydrique, dans une capsule de platine plate, et cet acide a été chassé par l'évaporation, de telle sorte que le soufre est resté mélangé avec les produits de décomposition du résidu argileux. La quantité de soufre a été déterminée par la différence de poids que le creuset de platine a présentée après l'évaporation de cet élément. La température a toujours été maintenue aussi basse que possible, afin que le résultat ne fût pas influencé par une modification possible des fluosilicates restant, bien que des essais particuliers eussent prouvé que, même pour une forte calcination, l'erreur était insignifiante. En outre, le poids du résidu fournit une mesure de la quantité du résidu argileux, bien que l'on n'en obtienne pas ainsi la quantité absolue; toutefois, de cette circonstance que cette quantité a toujours été la même et très-faible, il paraît résulter que la méthode mentionnée en premier lieu, dissolution de SiO^2 dans une solution de soude, a produit des résultats trop élevés. Dans la liqueur séparée par filtration de l'acide silicique et du soufre, j'ai dosé la quantité d'acide sulfurique formée. J'appellerai $S\gamma$ la teneur en soufre correspondante.

Dans un second spécimen, j'ai dosé identiquement la quantité de soufre qui se sépare à l'état libre, lorsque l'outremer est décomposé par l'acide chlorhydrique en présence d'une solution d'iode, de telle sorte que le soufre qui sans cela se dégagerait, se formerait d'hydrogène sulfuré, se sépare aussi à l'état libre et se mélange à l'acide silicique. Appelons ce soufre $S(\alpha + \beta)$. Dans la liqueur filtrée, j'ai de nouveau dosé l'acide sulfurique formé; le soufre ($S\gamma_1$) qui s'y trouve doit son origine : 1° à l'acide sulfurique contenu d'abord dans l'outremer

sous cette forme ; 2° à l'acide sulfureux oxydé par l'iode et aussi à l'acide hyposulfureux qui, pendant l'évaporation a siccité avec une solution d'iode et l'acide chlorhydrique, a été également converti par oxydation en acide sulfurique.

Dans un troisième spécimen, on a dosé la quantité de soufre ($S\alpha$) qui, dans la décomposition par les acides, se dégage en hydrogène sulfuré ou en acide sulfureux. A cet effet, l'outremer a été décomposé par l'acide chlorhydrique, après addition d'une quantité mesurée de solution d'iode titrée, et après décomposition et dilution, l'excès d'iode a été titré dans cette solution au moyen de l'hyposulfite de sodium et d'une solution d'iode.

On pourrait croire, et c'est dans cette pensée que les premiers essais avaient été disposés, que la connaissance des quatre grandeurs $S(\alpha + \beta)$, $S\gamma_1$, $S\alpha$, permettrait de déterminer les diverses quantités de soufre que l'on pouvait supposer dans l'outremer à l'état de sulfures, de polysulfures, de sulfates et de sulfites (y compris l'hyposulfite), et que l'on peut désigner, d'après l'usage précédemment adopté Sa, Sb, Sc et Sd ; on pouvait s'y croire autorisé par les considérations suivantes :

$S\gamma = Sc$ (Soufre de H^2SO^4);

$S\alpha = Sa + Sd$ (Soufre de H^2S et de SO^2);

$S\gamma_1 = Sc + Sd$ (Soufre de SO^3 et SO^2);

$S(\alpha + \beta) = Sa + Sb$ (Soufre de H^2S et polysulfure).

Les essais qui viennent d'être rapportés prouvent cependant que ces suppositions conduiraient à des résultats contradictoires : il est donc préférable de maintenir les résultats tels qu'ils ont été trouvés par l'expérimentation. Grâce à la facilité avec laquelle ils ont été obtenus et à la constance qu'ils présentent, ils fournissent un point de repère qui permet de comparer la manière dont se produit la décomposition de l'outremer.

Il faut encore mentionner que toutes les analyses ont été faites avec de l'outremer desséché entre 130 et 140° centigrades. L'outremer est excessivement hygroscopique, et, même à cette température, on ne peut l'avoir complétement sec. Toutefois, comme il ne s'agissait que d'obtenir des résultats comparables, on s'est borné, pour contrôler le résultat, à un dosage approximatif de la teneur en eau par calcination de la substance à l'abri de l'air. H. Hoffmann a montré que l'eau ne peut être dosée exactement que par réception directe et pesage.

Dans l'analyse de l'outremer vert et du bleu (pauvre en silice), on a obtenu les nombres suivants auxquels on a ajouté comme moyen de comparaison les resultats de l'analyse d'un outremer riche en silice, bien que ce dernier n'ait pas été étudié plus à fond.

OUTREMER VERT

		I	II		I	II
	SiO^2	37.12	37.52	Si.....	17.32	17.51
Dosé séparément. Résidu argileux...		1.3	1.3		.....	.....
	Al^2O^3	29.96	29.77	Al.....	15.94	15.84
	Na^2O	22.43	23.02	Na.....	16.64	17.08
	K^2O	0.91		K.....	0.75	
Voir plus loin.......	S..........	7.91	7.91	S.....	7.91	.....
Dosé à part.........	H^2O	1.01	1.01			
		100.64	100.53			

OUTREMER BLEU (pauvre en silice).

		I	II		I	II
	SiO^2	36.16	36.02	Si.....	16.87	16.81
Dosé à part. Résidu argileux........		2.86	2.86		.....	.....
	AlO^3	28.93	28.69	Al.....	15.39	15.27
	Na^2O	21.11	20.55	Na....	15.66	15.21
	K^2O	0.87	1.3	K.....	0.72	1.08
Voir plus loin......	S..........	5.69	6.42	S.....	5.69	6.42
Dosé à part........	H^2O	2.15	2.15			
		97.77	97.99			

		OUTREMER BLEU (riche en silice).				
		I	II		I	II
	SiO^3.......	37.06	37.66	Si.....	17.29	17.57
Dosé séparément.	Résidu argileux...	5.38	5.38			
	Al^2O^3.......	23.6	23.58	Al.....	12.55	12.54
	Na^2O	20.3	19.55	Na.....	14.66	14.51
	K^2O		0.97	K.....		0.8
Voir plus loin......	S...........	11.38	11.38	S......	11.38	11.38
Dosé séparément....	H^2O........	0.78	0.78			
		98.50	99.30			

Ces nombres ne diffèrent que peu des résultats des analyses que M. Hoffmann a publiées sur les mêmes outremers.

Le dosage du soufre sous les diverses formes sous lesquelles il se présente dans la décomposition a donné les résultats suivants :

	VERT			BLEU (pauvre en silice).		BLEU (riche en silice.)	
	I	II	III	I	II	I	II
Sα..................	4.22	4.48	....	1.63	1.52	3.19	.....
Sβ..................	4.68	4.86	5.23	5.77	....	10.31	.....
Sγ..................	0.08	....	....	1.07	0.86	0.62	.....
Sα + β.............	7.64	....	....	5.35	5.97	10.37	10.25
$S\gamma^1$	0.27	....	....	0.34	0.45	1.13	.....
Soufre total :							
$S(\alpha + \beta) + S\gamma^1$	7.91	....	....	5.69	6.42	11.5	.....

Dans le dosage de Sβ et Sα + β sont restés les résidus suivants correspondant au résidu argileux contenu dans l'acide silicique :

	VERT			BLEU (pauvre en silice).		BLEU (riche en silice).	
	I	II	III	I	II	I	II
Pour Sβ..........	0.46	0.64	0.55	1.06	....	2.6	...
Pour S(α + β)...	0.52	....	....	1.06	1.14	2.49	2.7

Comme S(α + β) contient tout le soufre de l'outremer, à l'exception de celui que la solution d'iode a transformé par oxydation en acide sulfurique, c'est-à-dire excepté Sα, l'addition de l'un et de l'autre peut être considérée comme donnant la quantité totale du soufre.

Ces nombres obtenus présentent quelques propriétés caractéristiques.

Tout d'abord dans les outremers bleus S(α + β) n'est pas tout à fait différent de Sβ, bien qu'ici soit venu s'ajouter le soufre qui sans cela se serait dégagé sous forme de H^2S, et même dans quelques essais on a trouvé S(α + β) inférieur à Sβ. Il faut chercher la cause de ce phénomène dans cette circonstance. Sβ contient aussi le soufre qui se produit par la décomposition réciproque de H^2S et de SO^2, tandis que cette partie du soufre, par l'emploi de la solution d'iode, a été éliminée par l'oxydation qui a transformé SO^2 en acide sulfurique. Ajoutons un fait saillant : Dans l'outremer bleu pauvre en silice, $S\lambda^1$ est plus petit que Sλ, phénomène fréquent. Ce fait signifie que tout au moins une partie de l'acide sulfurique qui se produit lors de la décomposition par l'acide chlorhydrique ne se trouve pas en cet état dans l'outremer, mais ne se forme qu'au moment de la décomposition. On peut admettre qu'une partie de cet acide est produite par l'oxydation de l'acide sulfureux et par la décomposition de l'acide pentathionique alors formé. Comme ce dernier ne peut se produire en présence de l'iode qui se décompose, H^2S, cette circonstance explique partiellement l'infériorité de grandeur de $S\lambda^1$. Quoi qu'il en soit, il résulte de ces essais que les phénomènes qui se produisent par l'action réciproque de la combinaison sulfurée mise en liberté lors de la décomposition, sont trop compliqués pour que des nombres trouvés on puisse avec certitude inférer des conclusions relatives aux quantités absolues de l'hydrogène sulfuré et des com-

binaisons oxygénées du soufre incontestablement présentes. Il en résulte aussi, partant, qu'il est préférable de maintenir comme échelle de comparaison les valeurs trouvées par l'analyse.

Les essais suivants pourront contribuer à élucider cette question : les petites quantités d'acides du soufre qui se trouvent dans l'outremer bleu appartiennent-elles essentiellement à sa constitution ?

De l'outremer vert fut transformé en bleu par grillage; son poids augmenta de 1.31 pour 100. Après le lavage à l'eau, il reprit son poids primitif. Ce que l'eau avait extrait était surtout du sulfate de sodium. La chlorure de baryum ne donna d'abord qu'un trouble insignifiant qui augmenta après un jour de repos. Dans l'outremer bleu ainsi obtenu on dosa Sλ, et l'on trouva 0.79 pour 100. Une partie de cet outremer bleu fut ensuite de nouveau calcinée en présence de l'air, de sorte qu'elle devint dans une certaine proportion blanche et, partant, elle fut décomposée. Dans cette masse, après lavage à l'eau, on dosa de nouveau Sλ, et l'on trouva alors la proportion considérable de 1.46 pour 100. Dans un éehantillon d'outremer qui s'était formé dans la maçonnerie d'un four à sulfate, on trouva également après lavage une quantité considérable de Sγ. Ces essais prouvent que l'acide sulfurique contenu dans l'outremer doit en partie son origine à une oxydation poussée trop loin, oxydation par laquelle une partie de l'outremer a été décomposée. On est ainsi conduit à penser que l'outremer après calcination peut retenir mécaniquement de petites quantités de sulfate, de sulfite, ou d'hyposulfite de sodium ; ainsi ces quantités ne sont pas entraînées par le lavage à l'eau, de même que l'hydrate de sesquioxyde de fer précipité par la potasse retient toujours une parcelle du précipitant. R. Hoffmann a fait une observation semblable en calcinant de l'alumine avec du sulfate de sodium.

Un échantillon de l'outremer bleu pauvre en silice fut chauffé à 180 degrés avec de l'eau dans un tube scellé ; on espérait dissoudre les quantités de sodium retenues mécaniquement. En réalité, la solution aqueuse présente des réactions qu'il faut attribuer à une teneur en sulfate et hyposulfite de sodium. L'opération fut renouvelée avec le résidu; le liquide présenta les mêmes réactions à un plus faible degré. Lors d'un troisième essai, le chauffage fut davantage prolongé, et la température élevée au-dela de 200 degrés. Le liquide offrit dans ce cas les réactions suivantes :

Le chlorure de baryum produisit un trouble insignifiant qui s'accrut par le repos ; l'ammoniaque ne donna pas de précipité ; le nitrate d'argent donna un précipité jaune, reconnaissable seulement à l'ébullition du liquide. Pour l'acétate de plomb, il produisit en blanc un trouble considérable que l'acide acétique fit disparaître. Du papier de tournesol rouge fut faiblement bleui ; après l'évaporation avec l'acide chlorhydrique, il resta un faible résidu qui n'était que partiellement soluble dans l'eau.

Ces réactions justifient l'opinion que l'on a aussi extrait en même temps (1) de la soude caustique ou du silicate de soude.

Avec le résidu on fit les divers dosages du soufre qui ont fourni les résultats qui suivent :

			Résidu.			Dans l'outremer primitif.		Résidu.	
Sα.......	1.62	....	....	....	Sα.......	1.63	1.52	....	....
Sβ.......	6.51	6.31	1.09	1.24	Sβ.......	5.77	....	1.06	....
Sγ.......	0.76	0.72	....	....	Sγ.......	1.07	0.86	....	....
S(α + β).	6.15	....	1.05	....	S(α + β).	5.35	5.97	1.06	1.14
Sγ¹.......	0.75	....	....	....	Sγ¹.......	0.34	0.45	....	....

(1) On chauffa aussi à 200 degrés, avec de l'eau, dans un tube scellé, de l'outremer bleu, riche en silice *La solution présenta une forte réaction alcaline, exhala une forte odeur d'hydrogène sulfuré* et montra les réactions suivantes : $BaCl^2$ donna un faible trouble, ne disparaissant pas par l'acide chlorhydrique, $AgNO^3$ un fort précipité brun, ne disparaissant pas par NH^3, mais par contre se dissolvant avec impétuosité dans l'acide nitrique ; l'acétate de plomb donna un précipité brun sombre. Quand on évapore avec les acides, il reste relativement beancoup de sel de sodium ; en chauffant avec de la potasse, on tira de l'outremer restant une assez grande quantité de soufre libre et d'alumine libre. En chauffant de nouveau le résidu avec de l'eau à 200 degrés, on ne vit plus paraître ces réactions. La solution ne produisit plus

Il résulte de ces analyses qu'en réalité Sλ est devenu un peu plus petit; par contre les autres quantités de soufre sont demeurées égales ou devenues plus grandes peut-être par l'effet d'une perte de silicate de soude ou d'une plus faible teneur en eau. (Toutes les indications se rapportent à la substance desséchée à la température de 130 degrés jusqu'à constance de poids.) Quoi qu'il en soit, on ne peut, même en chauffant à 200 degrés avec de l'eau, éliminer de l'outremer les combinaisons oxygénées du soufre. Cependant elles ne sont pas essentielles pour la constitution de l'outremer bleu. C'est ce qui résulte de la circonstance que, comme on le verra plus loin, on peut de l'outremer vert obtenir de l'outremer bleu sans que la distribution du soufre telle qu'elle se manifeste lors de la décomposition du verre varie, et de l'autre circonstance que, lors de la décomposition de l'outremer par les sels métalliques, on obtient des produits que l'on ne peut plus considérer comme des outremers et qui toutefois, décomposés par l'acide chlorhydrique, montrent la même distribution du soufre que l'outremer employé.

TRANSFORMATION DE L'OUTREMER VERT EN OUTREMER BLEU

Jusqu'à présent voici les méthodes qui étaient connues pour transformer l'outremer vert en outremer bleu. Oxydation par chauffage à l'air ou par fusion avec chlorate de potassium, grillage avec du soufre, calcination dans un courant d'acide sulfureux ou de chlore, évaporation avec solution de chlorure d'ammonium. En outre, Breunlin a remarqué qu'il se formait de l'outremer bleu quand on chauffait au rouge de l'outremer vert ou du pentasulfure de sodium : réaction qui manifestement n'était due qu'à la teneur en soufre de cette dernière combinaison, et Gmelin a communiqué l'observation que de l'outremer vert enveloppé dans du papier pendant nombre d'années s'était de lui-même transformé en outremer bleu dans le laboratoire. Cette transformation peut s'opérer, en outre, par les procédés suivants :

1° Chauffage répété avec l'iode au contact de l'air;

2° Chauffage avec solution d'iode à une température variant entre 140 et 160 degrés; (Lorsqu'on chauffe plus fort et plus longtemps, l'outremer est complètement décomposé.)

3° Fusion avec l'acide borique ou évaporation répétée avec solution du même acide;

4° *Chauffage avec de l'eau à 160 degrés*;

5° Ebullition prolongée avec les solutions des sels métalliques suivants : *Sulfate de zinc, perchlorure de mercure* (la couleur bleue apparaît nettement quand on a dissous au moyen d'une solution alcaline le sulfure de potassium, le HλS qui s'était formé, et qu'on en a ainsi débarrassé le produit noir bleu); *sulfate de Nickel* (le produit bleu noir devient d'un beau bleu après traitement avec une solution d'iode qui apparemment décompose le sulfure de Nickel); *sulfate de cadmium* (réaction très-belle lorsqu'on chauffe longtemps dans un tube scellé au bain-marie, et que l'on reprend ensuite par une solution d'iode). Quand on chauffe avec une solution de *sulfate de manganèse*, la couleur d'outremer vert ne change pas, mais quand on traite ce corps par la solution de manganèse à 130 degérs, il prend une superbe coloration bleue.

Ces réactions si différentes s'expliquent toutes ensemble de la manière la plus simple, si l'on admet que du *sulfure de sodium a été soustrait à l'outremer vert.* Parmi les méthodes connues jusqu'à ce jour, celles qui ont été l'objet d'une étude partiéulière sont la production d'un outremer bleu par oxydalion (R. Hoffmann) et celle par l'emploi de SO^2 (Gentele et Ritter). R. Hoffmann est parvenu aux résultats les plus intéressants à cet égard; il a prouvé, comme on l'a déjà dit, que, dans la formation de l'outremer bleu par oxydation, la quantité du sodium sortant est très-faible, que la composition centésimale de l'outremer bleu formé ne diffère que d'une façon insignifiante de celle de la substance mère, et que la modification produite

---

qu'un trouble blanc insignifiant avec l'acétate de plomb. L'auteur se réserve d'étudier de plus près conduite de l'outremer riche en silice en présence de l'eau, car elle pourrait indiquer les rapports entre les deux sortes d'outremer.

consiste dans un changement de position du soufre et dans une oxydation partielle du même corps. Toutefois, comme ces essais n'ont été exécutés que par voie sèche à haute température, et que le résultat a pu être troublé par des réactions accessoires plus compliquées, notamment par décomposition d'une petite partie de l'outremer, il a paru intéressant d'étudier avec plus d'exactitude les phénomènes qui se produisent lors de la formation de l'outremer bleu à l'aide du vert, quand cette transformation se produit à température inférieure et par la voie humide. Parmi les réactions citées plus haut, il en est deux qui sont particulièrement favorables à cette étude : le traitement de l'outremer vert par une solution de sulfate de zinc et le chauffage de cet outremer avec de l'eau en tube scellé. En effet, on a obtenu dans ces circonstances des résultats importants pour apprécier le rapport entre l'outremer vert et le bleu.

Dans le traitement de l'outremer vert par la solution de sulfate de zinc, on a observé qu'à côté de la coloration bleue il se produisait un phénomène plus intime, une absoption de zinc et une perte de sodium. Il sera plus loin question des changements qui ont lieu en pareil cas en tant qu'ils intéressent le rapport entre l'outremer vert et le bleu.

MANIÈRE DONT SE COMPORTE L'OUTREMER VERT EN PRÉSENCE DE L'EAU.

Quand on chauffe de l'outremer vert avec de l'eau à 180 degrés en tube scellé, cet outremer prend une couleur bleu clair de belle apparence. Les outremers de diverses provenances se conduisent ici différemment. Tandis que quelques-uns ont besoin d'un chauffage énergique et prolongé avec de l'eau, l'outremer vert de Marienberg se transforme par cette réaction en outremer bleu avec la plus grande facilité. Après l'essai, le liquide présente des réactions analogues à celles qui résultent du chauffage de l'outremer bleu avec de l'eau. Par le nitrate d'argent il se produit un précipité brunâtre qui devient noir à l'ébullition. Le chlorure de baryum fait naître un trouble blanc insignifiant. L'acétate de plomb produit un trouble brunâtre. La solution présente une réaction alcaline. Après évaporation il n'y a eu qu'un faible résidu de sel de sodium. Cette opération ayant été répétée avec l'outremer bleu formé, le liquide a fait voir les mêmes réactions, mais à un degré bien plus faible ; seul, l'acétate de plomb produisit alors une précipitation blanche que l'acide acétique fit disparaître. Il semble donc qu'il se soit dissous de petites quantités de soude ou de silicate de soude, comme dans le traitement de l'outremer bleu par l'eau. Ces réactions, il est vrai, prouvaient déjà que l'eau ne pouvait produire qu'une faible transformation de l'outremer. Cependant on a déterminé tout d'abord le changement de poids que l'outremer vert avait pu éprouver pendant son passage à l'outremer bleu, ainsi que la quantité des éléments dissous par l'eau.

6^{gr}.263 d'outremer s'étaient transformés en 6^{gr}.2403 d'outremer bleu (desséché à 130 degrés). La perte de poids comportait donc 0.36 pour 100. La solution aqueuse fut évaporée après addition d'un peu d'acide sulfurique; il resta 0^{gr}.0452 de Na^2SO^4, qui, calculés comme Na^2S, donnent une perte de 0.4 pour 100 de Na^2S.

Pendant le passage de l'outremer vert à l'état d'outremer bleu, le poids était effectivement resté presque invariable ; l'eau n'avait dissous que des quantités de sel insignifiantes. En présence de ce résultat, une analyse de l'outremer bleu formé dans ces conditions n'était pas nécessaire; la composition centésimale devait être restée *grosso modo* la même. Il a paru important d'étudier dans l'outremer bleu de cette formation la distribution du soufre lors de la décomposition par les acides. Pour décider la question de savoir si la décomposition par voie humide avait modifié le mode de combinaison du soufre, les essais faits à cette occasion ont donné le résultat qui suit :

				OUTREMER VERT		
$S\alpha$	4.4	4.27	$S\alpha$	4.22	4.48	....
$S\beta$	5.02	....	$S\beta$	4.68	4.86	5.23
Résidu	0.65	....	Résidu	0.46	0.64	0.55
$S\gamma$	0.07	....	$S\gamma$	0.08	....	....
$S(\alpha + \beta)$	7.65	....	$S(\alpha + \beta)$	7.64	....	....
Résidu	1.12	....	Résidu	0.52	....	....
$S\gamma^1$	0.43	....	$S\gamma^1$	0.27	....	....

Ces nombres témoignent que *la distribution des soufres dans l'outremer bleu obtenu par chauffage avec l'eau est tout à fait identique à la distribution du soufre dans l'outremer vert;* par conséquent les produits d'oxydation qui apparaissent dans l'outremer bleu des fabriques ne peuvent être considérés comme essentiels dans la constitution de l'outremer bleu. Les produits d'oxydation doivent bien plutôt leur origine à l'oxydation qui a lieu pendant la fabrication, et par leur présence produisent l'apparente autre distribution du soufre lors de la décomposition par les acides. Pour expliquer la différence entre l'outremer vert et l'outremer bleu, il ne nous reste donc plus qu'une hypothèse, savoir que dans l'outremer vert c'est une petite quantité de sulfure de sodium retenue mécaniquement ou même chimiquement qui produit la coloration verte de l'outremer bleu par lui-même, et qu'après l'élimination de ce sulfate de sodium la couleur bleue de l'outremer apparaît. Ce qui confirme cette hypothèse, c'est que, quel que soit le nombre des procédés dont nous disposions pour convertir l'outremer vert en bleu, on ne connaissait jusqu'à présent aucun moyen de transformer le bleu en vert. On était conduit à supposer que par fusion d'outremer bleu avec sulfure de sodium, on obtiendrait de l'outremer vert. En effet, on obtint un beau vert quand on eut fondu un outremer bleu avec un mélange de sulfate de soude et d'un peu de charbon.

RÉACTIONS DE L'OUTREMER VERT ET DE L'OUTREMER BLEU EN PRÉSENCE DES SELS MÉTALLIQUES

Les modifications produites par les dissolutions de sels métalliques agissant sur l'outremer peuvent être de deux sortes, soit que le sodium de l'outremer par un simple échange soit remplacé par le métal, et dans ce cas on obtient un *métallo-outremer* (métallultramarin), soit qu'il y ait décomposition de l'outremer, et dans ce cas la connaissance de ce phénomène serait importante pour apprécier la constitution de ce corps. Un grand nombre de sels métalliques, dans des conditions favorables, agissent sur l'outremer; les observations faites sur ce sujet seront communiquées à la fin de ce mémoire. Les réactions du sulfate de zinc sur l'outremer vert et sur le bleu sont celles qui jusqu'ici ont été étudiées le plus exactement, et cette étude, quoique non terminée, a produit des résultats remarquables.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps une solution de sulfate de zinc avec de l'outremer vert, ce corps augmente notablement en volume et se transforme en une masse d'un beau bleu clair. La solution contient à côté de traces d'alumine de grandes quantités de soude. Quant à l'outremer, il a absorbé de notables quantités de zinc; il se produit alors deux phénomènes simultanés : tout d'abord, c'est l'outremer vert qui, par ébullition avec la solution du sulfate de zinc, ainsi que sous l'influence d'autres sels métalliques, se transforme en outremer bleu par suite de la soustraction de petites quantités de sulfate de sodium; puis c'est l'outremer bleu qui se transforme en une combinaison zinguée. Effectivement l'outremer bleu porté à l'ébullition avec la solution de sulfate de zinc absorbe aussi des quantités notables de zinc.

Pour étudier ces réactions, j'ai fait bouillir, pendant plusieurs heures, $9^{gr}.6992$ d'outremer vert, en remplaçant l'eau qui s'évaporait par une solution d'environ 15 grammes de sulfate de zinc. Le résidu, désséché à 130 degrés, pesait $10^{gr}.6604$. L'augmentation de poids fut par conséquent de 9.91 pour 100. La solution fut évaporée après précipitation du zinc par le sulfure d'ammonium; j'obtins $2^{gr}.600$ de Na^2SO^4; 6.68 pour 100 de Na avaient donc été soustraits à l'outremer.

De ce simple essai, il suit qu'il ne peut y avoir eu remplacement direct du sodium par le zinc; car, dans ce cas, l'augmentation de poids n'eût été que de 2.54 pour 100. En outre, il doit y avoir eu absorption d'un autre corps; je ne tardai pas à découvrir que le corps absorbé était de l'eau : la substance desséchée à 230 degrés perdit encore par calcination 9.93 pour 100 de son poids; elle devint en partie blanche et fut par conséquent détruite. L'absorption de quantités si notables d'eau s'explique ainsi : sous l'influence du sulfate de zinc il s'est séparé une grande quantité d'hydroxyde d'aluminium, d'hydroxyde de zinc et d'oxyde silicique, facilement extractibles par la potasse. Le sulfate de zinc a donc fait éprouver une décomposition à l'outremer, mais il n'a pas déterminé la formation d'un zinco-outremer, comme on aurait pu le croire. C'est ce qui résulte, entre autres preuves, de ce fait que la

masse est déjà noircie à froid par une solution de nitrate d'argent, et de cet autre fait que l'iode entraîne en dissolution une quantité de zinc assez considérable. Ces réactions prouvent que le sulfate de zinc se trouve dans la masse sous cette forme L'ammoniaque dissout également de l'oxyde de zinc, ce qui indique la présence du zinc à l'état oxydé. En traitant à plusieurs reprises par une solution d'iode et par l'ammoniaque, on extrait de la masse presque tout le zinc. On a analysé la masse zinguée de cette façon : après séparation de l'acide silicique, on a précipité le zinc et l'aluminium par l'ammoniaque et par le sulfure d'ammonium, et après dissolution on a, au moyen du carbonate de baryte, opéré la séparation. Le sodium a été dosé dans la liqueur filtrée sous forme de sulfate. On a obtenn ainsi les nombres suivants :

			Résidu (1)		
	SiO^2.......	34.48	0.63	Si.......	16.09
	Al^2O^3......	24.57	....	Al.......	13.07
	ZnO.......	14.04	....	Zn......	11.27
	Na^2O......	12.67	....	Na......	9.4
Voir plus loin.....	S..........	6.78	....	S.......	6.78
Voir plus haut.....	H^2O.......	9.93	....		
		102.47			

Pour pouvoir comparer ces nombres avec ceux obtenus dans l'analyse de l'outremer vert, il faut, à cause de la teneur en eau, les ramener par le calcul à une teneur de 38.4 pour 100 de SiO^2 + résidu argileux, telle qu'elle a été trouvée dans l'outremer vert.

	OUTREMER VERT		OUTREMER ZINGUÉ
SiO^2 + résidu argileux....	38.4	SiO^2 + résidu argileux....	38.4
Al^2O^3..................	29.9	Al^2O^3..................	27.36
$Na^2O + K^2O$............	23.3	ZnO....................	15.64
S......................	7.91	Na^2O..................	14.11
		S......................	7.55
			103.06

On a donc extrait 9.19 pour 100 de Na^2O ; ce qui correspond au résultat de l'essai précédemment décrit, dans lequel on a trouvé 6.68 pour 100 de Na = 9 pour 100 de Na^2O.

Le dosage des quantités de soufre a donné les résultats suivants :

	Trouvé.			Ramené par le calcul à 38.4 pour 100 de SiO^2.			OUTREMER VERT			
S....................	3.77	3.56		4.2	3.96		4.22	4.48	....	
S....................	8.87	....		4.31	....		4.68	4.86	5.23	
Résidu......			1.28			1.43				0.46-0.55
S....................	0.8	....		0.88	....		0.08	....	....	
S(+ β)..............	6.5	....		7.24	....		7.64	....	....	
Résidu			0.62			0.68				0.52
Sγ..................	0.28	....		0.31	....		0.27	....	....	
S(α + β) + Sγ[1] = S. .	6.78	....		7.55	....		7.91	....	....	

L rapport des quantités de soufre est donc resté le même que pour l'outremer vert employ seulement Sγ est devenu sensiblement plus grand. Ces faits prouvent encore une fois que . forme sous laquelle le soufre se sépare au moment de la décomposition par les acides n'est ullement en rapport avec la constitution de l'outremer ; car, dans un mélange de produits e décomposition de l'outremer, la dissolution du soufre est demeurée invariable, apparemment parce que le zinc dans ce mélange est contenu sous les mêmes formes de combinaison que le sodium dans l'outremer, c'est-à-dire à l'état de sulfate, de sulfite, de sulfure etc.

(1) Le ,idu a été dosé simplement par évaporation avec H Fl.

Il appartiendra à d'autres essais de déterminer la quantité de l'alumine libre, du soufre séparé, du sulfure et de l'oxyde de zinc formés. Il y aura encore à déterminer si, par une plus longue réaction, on peut obtenir une décomposition *complète.* Cela est d'autant plus vraisemblable que l'outremer bleu chauffé à une température comprise entre 160 et 170 degrés avec une solution de sulfate de zinc, est complétement décomposé. La masse blanche qui se forme contient beaucoup de zinc, elle renferme aussi de l'alumine libre extractible par la potasse et de la soude. L'acide chlorhydrique donne lieu à un dégagement considérable d'hydrogène. Une solution ammoniacale de sulfate de zinc produit le même effet. Cette réaction est aussi à poursuivre plus exactement.

Quand on fait bouillir une solution de sulfate de zinc avec de l'outremer bleu, il se produit des phénomènes analogues à ceux qui ont lieu relativement à l'outremer vert; la couleur du produit n'est qu'insensiblement plus claire que celle de l'outremer bleu employé.

On a trouvé :

	Trouvé.	Résidu.	Ramené par le calcul à 39 pour 100 (1).		OUTREMER BLEU	
SiO^2 + résidu argileux...	35.89	1.12	39.00		39.00	....
Al^2O^3..................	26.79	....	29.11		28.69	28.93
ZnO..................	12.07	....	13.12	$Na^2O + K^2O$...	21.85	....
Na^2O..................	8.02	....	8.71		....	....

Dans cet essai aussi la moitié du sodium (2) contenu dans l'outremer a donc été échangée contre du zinc.

Le dosage des quantités de soufre a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Ramené par le calcul à 39 pour 100 de SiO^2.	OUTREMER BLEU	
$S\alpha$..................	1.75	1.9	1.63	1.52
$S\beta$..................	4.44	4.82	5.77	....
Résidu........	1.18	1.28	....	1.06
$S\gamma$..................	1.58	1.72	1.07	....
$S(\alpha + \beta)$..............	5.03	5.47	5.35	5.97
Résidu........	1.03	1.12	1.06	1.24
$S\gamma^1$..................	1.37	1.49	0.34	0.45
$S(\alpha + \beta)\gamma^1 = S$....	6.4	6.96	5.69	6.42

La décomposition de l'outremer bleu par le sulfate de zinc n'a donc pas apporté de changement notable au mode de combinaison du soufre; seulement la valeur de $S\gamma$ paraît de nouveau avoir été sensiblement grossie aux dépens de $S\beta$.

Pour terminer, faisons encore quelques observations sur la manière dont se conduit l'outremer en présence d'autres sels métalliques :

Argent. — De l'outremer bleu porté à l'ébullition avec une solution de nitrate d'argent ne se modifie que lentement. Toutefois à la température de 150 degrés il est entièrement décomposé; il se forme une masse jaune sale que l'acide chlorhydrique noircit en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide nitrique commence par la noircir puis il la rend complétement blanche par l'effet d'une décomposition complète. L'ammoniaque ne dissout pas d'argent; la potasse dissout une petite quantité d'alumine. Traite-t-on la masse par une dissolution de chlorure de sodium, il se forme beaucoup de chlorure d'argent que l'on peut extraire par l'ammoniaque.

Une solution de sulfure de sodium produit du sulfure d'argent. Si l'on traite la masse noircie, par une solution d'iode, puis par une solution de cyanure de potassium pour redissoudre l'iodure d'argent qui s'est formé, elle redevient verte. Il semble donc que la réaction

(1) SiO^2 + résidu argileux dans l'outremer bleu = 39 pour 100.

(2) Appréciation un peu inférieure à la vérité, à cause des pertes occasionnéss par les manipulations.

du sulfure de sodium sur la combinaison d'argent ait reproduit aux dépens de cette dernière la combinaison de sodium.

Les phénomènes que produit une solution ammoniacale d'argent sont analogues. Une solution de sulfate d'argent commence à produire facilement à l'ébullition les phénomènes qui ont été mentionnés.

Les phénomènes observés prouvent, ce sur quoi Unger avait déjà attiré l'attention, que l'on n'a pas affaire ici à un produit de décomposition d'outremer, mais bien réellement à un argento-outremer. L'indication de Unger, selon qui ce produit fondu avec du nitrate de sodium se transforme de nouveau en natro-outremer, n'a pas été confirmée par l'auteur de ce mémoire.

Cuivre. — On sait de vieille date que l'outremer porté à l'ébullition avec une solution de sulfate de cuivre se décompose aisément en brunissant. La solution de cuivre absorbe un peu d'alumine et beaucoup de soude. L'acide chlorhydrique décompose le résidu brun ; il se sépare de l'acide silicique floconneux, mais il ne se dissout pas de grandes quantités de cuivre. Le cuivre est partout combiné avec le soufre. De ce résidu la potasse extrait de l'alumine. Chauffé à ébullition avec solution de perchlorure de cuivre, l'outremer est bien plus difficile à décomposer, mais en présentant les mêmes phénomènes. Les solutions ammoniacales de cuivre n'agissent pas à l'ébullition sur l'outremer. Cependant, si l'on chauffe de l'outremer dans un tube fermé, à une température variant entre 170 et 180 degrés, avec solution ammoniacale de perchlorure de cuivre, cette solution est complétement décolorée, mais à l'air elle ne tarde pas à reparaître bleue. Il y a donc eu réduction à l'état de protochlorure de cuivre.

Plomb. — Quand on chauffe de l'outremer bleu avec une solution de nitrate de plomb à une température comprise entre 160 et 170 degrés, il se produit une masse jaune sale semblable à celle qui se forme sous l'action du nitrate d'argent. La solution ne renferme pas d'alumine, mais beaucoup de soude. Porté à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, le résidu blanchit, il se dégage de l'hydrogène sulfuré. La potasse à l'ébullition extrait un peu de plomb et assez d'alumine.

Mercure. — La couleur d'outremer bleu se modifie à peine quand on chauffe ce corps avec une solution de perchlorure de mercure. Toutefois cet outremer a absorbé du mercure, car, traité par l'acide chlorhydrique, il noircit. La potasse extrait assez d'alumine.

Manganèse. — L'outremer bleu en présence d'une solution de sulfate de manganèse se conduit à peu de chose près comme il fait vis-à-vis du perchlorure de mercure. Traité par la potasse, le produit prend une mauvaise couleur; il contient du manganèse, et la potasse dissout de l'alumine.

Les sels de cadmium, l'émétique, l'arséniate de soude, les solutions alcalines de perchlorure d'étain n'agissent pas sur l'outremer bleu d'une manière saillante. Toutefois on n'a pas encore vérifié s'il y a absorption des métaux.

Pour la manière dont se comporte l'outremer vert vis-à-vis de quelques sels métalliques, nous renvoyons à ce qui a été dit sous la rubrique *Transformation de l'outremer vert en outremer bleu*. L'auteur se propose de poursuivre ses études sur la conduite qu'observe l'outremer en présence du sulfate de zinc, également sur les phénomènes qui s'accomplissent quand l'outremer est décomposé par d'autres sels et particulièrement par les sels de cuivre, d'argent et de mercure. En outre il embrasse dans le cercle de ses expérimentations les réactions de l'outremer en présence de l'hydrogène et du chlore, au rouge, réactions au sujet desquelles, malgré leur importance pour l'étude de l'outremer, nous n'avons encore que des aperçus incomplets et même contradictoires.

Berlin, laboratoire inorganique de l'Académie industrielle.

SUR LES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES ET LES POIDS ATOMIQUES

COMME BASES D'UN SYSTÈME DE NOTATION

Par M. C. Marignac.

L'Académie des sciences de Paris vient d'assister pendant quelques-unes de ses dernières séances à une intéressante discussion, à laquelle ont pris part plusieurs des éminents chimistes qui en font partie (1), sur deux questions qui ont été souvent déjà soulevées devant elle et le seront probablement encore plusieurs fois.

Il s'agit d'une part du principe énoncé dès le commencement de ce siècle (1811) par un savant italien, Avogadro, sur l'égalité de volume des molécules de tous les corps à l'état gazeux, que l'on met souvent en opposition avec la loi de Gay-Lussac sur les rapports simples existant entre les volumes des gaz susceptibles de se combiner, loi qui avait été établie peu d'années auparavant et qui, du reste, n'est point en contradiction avec l'hypothèse d'Avogadro.

Cette question en a soulevé une autre, celle du mérite relatif des notations chimiques exprimées en équivalents ou en atomes.

Je ne veux pas m'occuper actuellement de la première question. L'exactitude du principe d'Avogadro ne peut être admise qu'à la condition de supposer que les atomes des gaz simples ne peuvent pas exister à l'état libre, mais sont soudés deux à deux, formant ainsi des molécules occupant deux volumes, comme celles des corps composés. Il y aurait à en excepter cependant le mercure et le cadmium dont les molécules seraient formées d'un seul atome, et d'autre part le phosphore et l'arsenic dont les molécules contiendraient quatre atomes.

Cette hypothèse n'a rien d'absurde en elle-même. Elle rendrait assez bien compte de certains faits chimiques, ainsi de la plus grande énergie d'action que possèdent les corps à l'état naissant, c'est-à-dire avant que leurs atomes se soient combinés deux à deux pour former les molécules, et de la facilité de certaines réactions signalées par M. Würtz. Elle n'est pas moins favorable à l'explication de quelques faits physiques, par exemple de l'égalité de chaleur spécifique à volume égal des gaz simples et des gaz composés dont la molécule est formée de deux atomes, comme l'oxyde de carbone, l'acide chlorhydrique, etc. Elle a trouvé récemmen' un appui important dans les recherches de MM. Kundt et Warburg (2) sur la chaleur spéci fique de la vapeur de mercure, qui établissent que cette chaleur est conforme aux prévision de la théorie mécanique de la chaleur pour un gaz à molécules monoatomiques, tandis qu cet accord n'existe pas pour les autres gaz simples. Mais il faut reconnaître que ces consid rations ne constituent pas encore des preuves suffisantes.

D'un autre côté, il y a un certain nombre de corps composés dont les densités de vaper sont en contradiction avec le principe d'Avogadro. Il faudrait admettre que tous ces compos éprouvent une véritable décomposition lorsqu'ils paraissent se vaporiser, en sorte que Jn ne mesure pas réellement leur volume, mais bien celui de leurs éléments ou des produitde leur décomposition. Or, le fait de cette décomposition, constaté dans quelques cas, ne ;st pas encore dans tous.

On le voit, le principe d'Avograd̶o soulève des objections sérieuses, et sans être absoluent convaincu de sa fausseté, comme mon savant ami, M. Deville, je reconnais que ce n'esencore qu'une hypothèse contredite par quelques faits dont on n'a pas encore donné une .plication satisfaisante.

Mais, je le répète, je ne veux pas aborder maintenant cette discussion, qui exiger; des développements très-étendus, et qui ne pourra être vidée qu'à la suite de longues edifficiles expériences. J'ai voulu seulement rappeler la question débattue, parce que sa ;ution

(1) MM. Sainte-Claire Deville, Würtz. Berthelot, Fizeau. *Moniteur scientifique*, 1877, juillet). 659, août, p. 793.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1875, p. 945.

exercerait sans doute quelque influence sur celle des notations chimiques, bien qu'elle ne lui soit pas nécessairement liée.

Quant à cette question du système de notations le plus convenable à adopter, il est peut-être nécessaire d'expliquer pourquoi elle se soulève, et ne peut guère être soulevée qu'en France. Ailleurs, en effet, elle s'est résolue peu à peu, à mesure que de nouveaux chimistes, acceptant les notations atomiques, abandonnaient dans leurs écrits et dans leur enseignement les formules en équivalents. On est arrivé ainsi presque partout, je crois, par l'adhésion successive de la grande majorité des chimistes, et sans avoir à soutenir une lutte formelle, à substituer presque complétement les formules atomiques aux autres. Mais il n'a pu en être ainsi en France. Soit, ce que j'ignore complétement, que des règlements de l'Université s'opposent à ce que chaque professeur choisisse la méthode d'enseignement qui lui convient, soit que l'obligation de suivre une méthode uniforme leur soit imposée seulement par le sentiment qu'ils placeraient leurs élèves dans un état d'infériorité relative, s'ils ne choisissaient pas la méthode qui est le plus en faveur auprès des membres qui composent les jurys d'examens, il est certain qu'un changement aussi important que celui du système de notations chimiques ne pourra être introduit dans l'enseignement général que lorsqu'il aura été jugé nécessaire, non-seulement par une grande majorité du corps enseignant, mais encore par les Conseils supérieurs dirigeant l'Université, dans lesquels peut-être les chimistes n'ont pas seuls de l'influence. On comprend sans doute que, dans de telles conditions, les partisans des deux systèmes opposés les remettent souvent en discussion devant le corps savant qui jouit de la plus haute autorité, pour tâcher de maintenir l'un ou de faire triompher l'autre.

Pour aborder cette discussion, il paraîtra sans doute convenable de définir ce que l'on entend par ces poids équivalents et ces poids atomiques que l'on oppose les uns aux autres.

Pour les équivalents, je vois bien que M. Berthelot (1) nous dit que « leur définition est une notion claire. » Malheureusement il ne l'a pas donnée, et j'avoue que je n'en connais aucune, aucune du moins qui soit précise et générale. Sans doute lorsqu'on compare entre eux des éléments tels que le chlore, le brome et l'iode, la définition de leurs équivalents relatifs est parfaitement claire, le terme employé porte en lui-même sa définition. Mais dès qu'il s'agit de corps qui n'offrent plus une pareille analogie, et surtout de ceux qui ne jouent plus le même rôle, la notion d'équivalent n'a plus de sens. Je défie que l'on donne une définition générale des équivalents justifiant le poids 14 adopté pour celui de l'azote. Il correspond en volume aux équivalents de l'hydrogène et du chlore, mais n'a point la même valeur chimique. Il a la même valeur chimique que les équivalents du phosphore et de l'arsenic, mais n'occupe pas le même volume. Il ne correspond ni pour le volume, ni pour la valeur chimique aux équivalents de l'oxygène, du soufre de la plupart des métaux. Quelle est donc sa raison d'être ?

Si, à défaut d'une définition générale, qui manque complétement, nous cherchons la signification des équivalents dans les méthodes employées pour les déterminer, voici la conclusion à laquelle nous arrivons.

L'expérience prouve que l'on peut assigner à chaque corps, soit simple, soit composé, un certain nombre de poids multiples les uns des autres, exprimant les proportions suivant lesquelles tous les corps peuvent se combiner entre eux. L'un de ces poids est choisi pour exprimer l'équivalent de ce corps. Il en résulte que toutes les combinaisons résultent de l'union d'un nombre simple d'équivalents des divers éléments, et qu'en exprimant ces équivalents par des symboles (en général la première lettre du nom de chaque corps), elles peuvent être représentées par des formules en général peu compliquées. C'est là, au fond, la seule condition absolument exigée des équivalents, et l'on voit par là que la seule définition générale, sinon précise, que l'on en puisse donner, c'est que l'équivalent représente, pour chaque corps, l'un des poids de ce corps susceptibles de se combiner avec les autres équivalents.

En théorie, le choix à faire entre ces divers poids est assez indifférent. Dans la pratique, cependant, on est presque toujours conduit à en préférer un, en prenant pour guides les

(1) *Moniteur scientifique*, juillet 1877, p. 670.

règles suivantes, qui peuvent d'autant moins être considérées comme absolues, qu'elles ne conduisent pas toujours au même résultat :

1° Lorsqu'il s'agit de corps analogues, jouant le même rôle chimique, on choisit pour leurs équivalents relatifs les poids qui se remplacent dans des combinaisons analogues. Remarquons cependant qu'on ne suit en aucune façon ce principe lorsqu'il s'agit des corps composés, comme les bases ou les acides, dont on appelle équivalents des poids qui ont souvent des valeurs de combinaison très-différentes, en sorte qu'on arrive à de singulières anomalies de langage, comme celles-ci : un équivalent d'alumine équivaut à trois équivalents de magnésie; un équivalent d'acide phosphorique à trois d'acide azotique, etc. En fait, on a complétement abandonné pour ces corps le principe fondamental des équivalents et adopté, pour les équivalents des corps composés, une méthode empruntée à la théorie atomique, en prenant pour leurs poids la somme des équivalents des éléments qui se sont unis pour leur formation.

Je ne pense pas me tromper en affirmant ce fait, car je vois que M. Berthelot (1) dit : « Un équivalent d'acide phosphorique vaut trois équivalents d'acide azotique, lorsqu'il forme un phosphate tribasique. »

2° On cherche encore à choisir les équivalents de telle sorte que les composés qui offrent le plus d'analogie soient représentés par des formules semblables. C'est ce principe qui a dirigé dans le choix des équivalents de l'aluminium et du cuivre. Il est souvent en contradiction avec le précédent. Ainsi, l'aluminium et le magnésium, qui sont tous deux des agents de désoxydation énergiques, ne se remplacent pas du tout dans le rapport indiqué par les équivalents adoptés pour ces deux métaux.

3° Lorsque aucune des deux règles précédentes n'est applicable, ou lorsqu'elles conduiraient à des formules compliquées, on choisit l'équivalent d'un corps de manière à donner les formules les plus simples possibles à ses combinaisons les plus importantes. C'est par cette considération que l'on peut justifier le choix des équivalents de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de bien d'autres éléments.

On le voit, les équivalents constituent un système purement conventionnel, fort arbitraire, et qui ne peut avoir aucune prétention à une valeur scientique.

On remarquera sans doute que l'explication que je donne des équivalents s'écarte un peu de celle qui en a été donnée par mon illustre maître, M. Dumas, dans ses leçons de philosophie chimique. La raison en est simple. Le savant chimiste prend pour point de départ les équivalents des bases déterminés par leur équivalence chimique réelle, et renfermant tous, par conséquent, une même proportion d'oxygène. Il en déduit rigoureusement les équivalents des acides représentés par les poids nécessaires pour neutraliser un équivalent de base. Puis il cherche à établir après cela les équivalents des éléments par des considérations dont il reconnaît lui-même qu'elles prêtent souvent à l'arbitraire. Mais, en fait, cette manière de déterminer les équivalents n'a jamais été suivie ou a été complétement abandonnée, comme e l'ai fait remarquer plus haut, probablement parce qu'elle conduisait à des formules bien difficiles à admettre. J'ai dû donner le sens des équivalents tels qu'ils sont adoptés et non pas tels qu'ils auraient pu l'être.

Occupons nous maintenant de la définition des poids atomiques. Si la définition précise des équivalents est impossible, tandis que leur détermination ne rencontre pas de grandes difficultés, puisqu'on les lève, lorsqu'elles existent, par des conventions arbitraires, c'est ici l'inverse qui a lieu.

Si l'on se reporte à l'hypothèse fondamentale de la théorie atomique, qui suppose que la divisibilité des corps n'est pas indéfinie, mais qu'ils sont formés au contraire de l'aggloméra-

---

(1) *Moniteur scientifique*, juillet 1877, p. 676. Je ne puis d'ailleurs, en aucune façon, accepter ce qu'il dit au même lieu, que cet équivalent d'acide phosphorique peut aussi valoir 1 équivalent d'acide azotique en formant un phosphate monobasique, ou 2 équivalents en formant un phosphate bibasique. Pour admettre de telles expressions, il faut dénier complétement à l'eau le rôle que tous les chimistes lui ont attribué dans ces sels depuis le beau travail de Graham.

tion de particules exessivement petites, mais indivisibles, d'atomes en un mot, la définition théorique des poids atomiques est des plus simples, ce sont en effet les poids relatifs de ces dernières particules. Mais autant la définition est simple, autant la détermination est difficile.

L'hypothèse de l'existence des atomes rend compte d'une manière si simple de celle de proportions chimiquement équivalentes entre les éléments qui jouent le même rôle, qu'on est naturellement conduit au premier abord à considérer ces proportions comme représentant leurs poids atomiques relatifs, bien que cette conséquence ne soit pas rigoureusement nécessaire. Mais il est évident que puisque cette considération de l'équivalence chimique ni aucune considération tirée de la chimie seule, n'a pu conduire à un système complet et logique d'équivalents chimiques, elle ne suffira pas davantage à nous diriger dans le choix de tous les poids atomiques, et comme ceux-ci, en raison de l'hypothèse relative à leur nature, ne peuvent pas être arbitraires comme les éqnivalents, il a bien fallu recourir à l'étude des propriétés physiques des éléments et des corps composés, afin d'y chercher des motifs pour se diriger dans cette détermination. Parmi toutes les considérations qui peuvent être invoquées, les plus importantes sont les densités des gaz et des vapeurs, les chaleurs spécifiques, les faits d'isomorphisme.

Je reconnais que dans quelques cas très-rares, ces trois ordres de propriétés physiques ne conduisent pas au même résultat, et je suis entièrement d'accord avec M. Berthelot lorsqu'il dit : Entre ces trois données, il faut choisir. Mais je me sépare complétement de lui dans la conséquence que j'en tire. S'il ne le dit pas expressément, toute son argumentation prouve qn'il en conclut qu'il n'y a pas à tenir compte de ces considérations dès qu'elles dérangent l'usage établi de certains poids adoptés depuis longtemps dans les notations chimiques. Pour moi, au contraire, je pense qu'il faut en tenir le plus grand compte, qu'il ne faut pas craindre lorsqu'elles sont toutes d'accord de modifier quelques formules qui n'ont en leur faveur qu'un long usage, surtout lorsque la modification nécessaire est réellement insignifiante, et s'il y a désaccord entre elles, il faut étudier les faits avec le plus grand soin, voir dans quel cas une anomalie peut s'expliquer, et choisir le poids qui rend le mieux compte de l'ensemble des propriétés des éléments et des combinaisons.

Ce travail est-il impossible ? La preuve qu'il ne l'est point, qu'il n'y a même aucune difficulté sérieuse à déterminer quel est le poids atomique qui répond le mieux aux propriétés physiques, c'est qu'il n'y a aucun corps sur le poids atomique duquel il y ait désaccord entre tous les chimistes qui admettent ce système de notation, sauf pour des corps encore trop mal connus, dont les propriétés physiques n'ont pas encore été suffisamment étudiées, et pour lesquels d'ailleurs la notion de l'équivalent est aussi incertaine que celle du poids atomique.

Je n'ignore pas que la plus grande partie des chimistes partisans des formules atomiques croient pouvoir donner maintenant une définition des poids atomiques rigoureuse. Partant, des molécules, qu'ils définissent comme le plus faible poids d'un corps, simple ou composé, qui puisse exister à l'état de liberté, admettant, comme un axiome le principe d'Avogadro de l'égalité de volume à l'état gazeux de toutes les molécules, ce qui permet de déterminer leurs poids relatifs, ils définissent l'atome comme étant la plus petite quantité d'un corps qui puisse entrer dans la cemposition d'une molécule. Cette définition leur permet de déterminer les poids atomiques sans incertitude, au moins pour tous les corps qui peuvent entrer dans des combinaisons volatiles. Je n'ai pas voulu m'appuyer sur cette considération, parce que, pas plus que MM. Deville et Berthelot, je ne regarde le principe d'Avogadro comme absolument démontré. Mais ce que je crois surtout devoir faire remarquer, c'est qu'il n'y a pas, à ma connaissance, un seul cas dans lequel l'application de cette définition des poids atomiques ait servi à établir ou à changer un poids atomique déterminé antérieurement par les considérations que j'ai rappelées plus haut. Peut-être faudrait-il faire exception pour le bore et le silicium, mais jamais les poids atomiques de ces éléments n'avaient été considérés comme bien sûrement déterminés, pas plus du reste que leurs équivalents. Cette observation pourrait même être invoquée comme la plus forte preuve en faveur de la justesse de la définition que je viens de signaler, mais que je n'ai pas voulu admettre comme constituant une base assez sûre pour la détermination des poids atomiques.

Mais j'ai à répondre à une objection dont je reconnais toute la valeur, c'est, semble-t-il, celle qui détermine le plus l'opposition de M. Berthelot. Les poids atomiques reposent sur une hypothèse dont l'exactitude n'a jamais été et ne pourra peut-être jamais être démontrée, que beaucoup de savants considèrent même comme invraisemblable, celle de l'existence des atomes.

Je suis bien près d'être d'accord avec lui sous ce rapport, aussi n'ai-je nullement pour but de soutenir la théorie atomique, mais bien les notations chimiques fondées sur l'emploi des poids atomiques. Or, je réponds à l'objection ci-dessus que l'hypothèse de l'existence des atomes ne sert absolument qu'à justifier le nom de *poids atomiques*, que je consentirais très-volontiers à remplacer par tout autre. Je ne connais aucun cas dans lequel on ait employé, pour déterminer les poids atomiques, une méthode fondée sur le principe de l'indivisibilité des atomes, par conséquent ces poids en sont complétement indépendants. Au fond, je ne vois dans les poids atomiques, et je crois que bien des chimistes partagent cette opinion, que des équivalents, pour la détermination desquels on cherche à remplacer des conventions arbitraires par des considérations scientifiques tirées de l'étude des propriétés physiques.

Résumons les avantages que présentent à ce point de vue les notations atomiques.

Pour les corps simples d'abord, les poids atomiques représentent des volumes égaux de tous les gaz simples, en sorte que les rapports de combinaison des gaz en volumes sont exprimés directement par les formules atomiques, tandis qu'ils ne le sont point par les formules en équivalents. Cette loi présente quelques exceptions pour les vapeurs, pour le phosphore, l'arsenic, le mercure, le cadmium, mais les mêmes anomalies existent pour les équivalents.

Les poids atomiques sont exactement proportionnels aux chaleurs spécifiques des gaz simples non liquéfiables, ce qui n'a pas lieu pour les équivalents. Conformément à la loi de Dulong et Petit, les chaleurs spécifiques des atomes de tous les corps simples solides ou liquides sont sensiblement les mêmes, sauf pour trois corps, le carbone, le bore et le silicium, dont les propriétés physiques offrent de nombreuses anomalies, et pour lesquels cette propriété varie avec la température dans des proportions inconnues pour tous les autres corps. Les équivalents ne permettent point ce rapprochement. Je ne crois pas avoir à revenir sur l'objection soulevée par M. Berthelot, et fondée sur ce que cette égalité des chaleurs atomiques est loin d'être absolue, objection à laquelle il a été suffisamment répondu par MM. Würtz et Fizeau. J'ajouterai seulement que si l'on n'admettait comme lois physiques que celles qui sont absolues, il n'en subsisterait guère. La loi même des volumes de Gay-Lussac devrait être abandonnée, puisqu'il est constaté que les différents gaz n'ont pas le même coefficient de dilatation, en sorte que l'existence de rapports simples dans les combinaisons en volume ne peut être rigoureusement vraie.

Pour les corps composés les formules moléculaires, reposant sur l'emploi des poids atomiques, présentent les mêmes avantages, peut-être plus sérieux encore, quand on les compare aux formules en équivalents.

L'emploi des poids atomiques permet de dédoubler les formules d'un grand nombre de composés, et en particulier de la plus grande partie des substances organiques. Non-seulement il en résulte une simplification, mais surtout il arrive que les formules de presque tous les composés correspondent à un même volume, double de celui qu'occupe un atome simple. Il n'y a d'exception que pour un nombre de corps excessivement petit, appartenant en général à des types de composition complexes comme les sels d'ammoniaque et des bases dérivées de l'ammoniaque et il n'est pas démontré que l'on ne trouve une loi à ces exceptions, s'il est bien établi, comme le pense M. Deville, qu'elles ne reposent pas sur des erreurs résultant d'une décomposition des vapeurs de ces corps. En revanche, les formules en équivalents ne nous apprennent rien sur les densités de vapeur des corps composés, puisque leurs équivalents peuvent correspondre à 2, 4 ou 8 volumes de vapeur, peut-être même à 6 si l'on maintient l'ancien équivalent du silicium, comme le font encore quelques partisans de ce système de notation. Les formules moléculaires sont également d'accord avec les chaleurs spécifiques des corps composés à l'état solide; en effet, suivant la loi de Woestyn, les chaleurs moléculaires sont proportionnelles au nombre d'atomes contenus dans la molécule, avec une limite d'ap-

proximation à peu près du même ordre que celle qu'on observe pour la loi de Dulong et Petit. Les formules en équivalents ne permettent pas ce rapprochement.

Enfin ce système de notation donne l'explication de plusieurs cas d'isomorphisme incompréhensibles avec lès notations en équivalents. Ainsi, pour les perchlorates et les permanganates, pour le chlorure et le sulfure d'argent comparés au protochlorure et au protosulfure de cuivre. Je pourrais rappeler aussi que c'est en m'appuyant sur ces considérations que j'ai été conduit à découvrir la présence de l'oxygène dans des composés fluorés du niobium, où elle n'avait point encore été soupçonnée, et que les formules de ces composés, exprimées en équivalents, ne m'auraient point suggéré cette idée.

En présence de ces avantages, quels sont ceux que peut offrir le système des équivalents et des notations auxquelles il sert de base? On peut, je crois, en signaler deux.

D'abord, comme tout système conventionnel, il ne renferme en lui-même aucune cause nécessaire de changement. Il peut demeurer invariable. Comme il n'y avait aucun motif sérieux pour choisir le nombre 14 pour l'équivalent de l'azote, plutôt que 7 qui lui aurait attribué un volume égal à celui de l'oxygène, ou $^{14}/_{3}$ qui aurait mieux rendu compte cependant de sa valeur de combinaison vis-à-vis de l'hydrogène et des métaux, on peut croire que l'on n'aura jamais non plus de motif suffisant pour le remplacer par l'un de ces nombres. La détermination des équivalents n'étant soumise à aucune règle fixe, ils ne sont pas nécessairement modifiés à la suite d'une connaissance plus exacte des propriétés des corps.

En second lieu, comme on ne s'astreint point, dans cette détermination, à tenir compte des propriétés physiques des corps, on peut mieux avoir égard à leur équivalence chimique lorsqu'elle existe. De là quelque avantage dans leur application à la chimie pratique.

Ces considérations ont sans doute quelque valeur. Cependant, en examinant les choses de plus près, il est facile de s'assurer qu'il y a en réalité, sous ces deux rapports, bien peu de différence entre les deux systèmes.

Il est vrai qu'il y a eu une époque où l'on fut appelé à plusieurs reprises à changer les poids atomiques, et c'est sans doute pour cela qu'on abandonna alors les notations atomiques pour celles en équivalents. Mais l'histoire de la chimie nous apprend que, depuis plus de trente ans, aucun changement n'a été reconnu nécessaire pour des corps bien connus, et que ceux qui ont été admis, pour quelques éléments dont les propriétés ou les combinaisons n'étaient que trop imparfaitement connues antérieurement, ont paru tellement justifiées par leur étude chimique, que les équivalents mêmes de ces corps ont dû subir les mêmes modifications. Je veux parler, par exemple, du bismuth, de l'urane, du vanadium, du tantale, du niobium. Au fond, le seul changement important qui ait été apporté aux poids atomiques, depuis l'introduction dans la chimie des systèmes de notations, a été la réduction à moitié des poids de l'argent et des métaux alcalins, basée sur des considérations tirées soit de la chaleur spécifique de ces corps à l'état solide et de celles de toutes leurs combinaisons, soit de l'isomorphisme, comme l'a établi le premier M. Regnault (1). Ainsi, au point de vue de l'invariabilité, les deux systèmes n'ont aucun avantage l'un sur l'autre.

Quant à celui qui résulte de ce que les équivalents expriment les rapports d'équivalence chimique réelle, dans quelques cas où ils ne sont pas indiqués par les poids atomiques, il n'aurait d'importance que s'ils les exprimaient toujours. Mais on sait qu'il n'en est rien. Or, il n'est pas plus difficile de concevoir et de se rappeler qu'un atome d'oxygène vaut deux atomes de chlore et un atome de plomb deux atomes d'argent, que de savoir qu'un équivalent d'azote en vaut trois d'oxygène, et que deux équivalents d'aluminium en valent trois de magnésium.

Je ne vois donc là rien qui puisse contre-balancer les avantages que j'ai signalés pour les notations atomiques.

On trouvera peut-être dans ce qui précède une contradiction. J'ai dit que le système des équivalents pouvait offrir des conditions d'invariabilité que ne présente pas celui des poids atomiques. J'ai fait remarquer d'autre part que, depuis longtemps, tout changement de poids atomique en avait entraîné un dans les équivalents.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1841, 3e série, t. Ier, p. 191.

En cherchant la cause de cette contradiction apparente, il me semble que l'on est amené à une observation qui nous donne peut-être la clef de toute la discussion actuelle. C'est qu'au fond, et abstraction faite de toute considération relative à l'origine de ces dénominations d'équivalents et de poids atomiques, il n'y a guère de différence entre les deux systèmes, et que les partisans des équivalents acceptent très-bien les principes qui servent de base à la détermination des poids atomiques, sauf dans le cas où il en résulte la nécessité de changer les formules de quelques-uns des corps les plus importants et les plus répandus.

OBSERVATIONS

SUR LES

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES COMPARÉS AUX ÉLÉMENTS CORPUSCULAIRES

Par A. Baudrimont,
Professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux.

Depuis quelque temps une discussion sérieuse et fort intéressante s'est engagée, entre plusieurs membres de l'Académie des sciences, sur les principes fondamentaux de la chimie. Il s'est agi principalement des proportions chimiques, des équivalents et des théories moléculaires. M'étant occupé longuement de ce sujet, ayant commencé des travaux spéciaux qui s'y rattachent, je regarde comme un devoir d'émettre mon opinion ; car, ou je me suis égaré dans une mauvaise voie, ou, plein de confiance dans les idées théoriques qui m'ont servi de guide, *j'ai pu entrevoir la science telle qu'elle est et même comprendre ce qu'elle sera dans l'avenir;* car, si bien des théories émises par divers savants, même de l'ordre le plus élevé, ont succombé, cela ne démontre pas que la théorie réelle, qui est l'expression de la vérité, ne puisse être trouvée. A force d'émettre des idées, il pourra bien y en avoir qui représenteront la science telle qu'elle est en elle-même et telle qu'elle doit être pour nous.

Pour constituer une science et pour la compléter autant qu'il est possible de le faire, il ne suffit point d'avoir observé un certain nombre de faits, il faut savoir les analyser, en reconnaître l'origine, les relations, les apprécier et les classer méthodiquement, selon les facultés que possède notre intelligence.

En dehors des faits observés, il peut y avoir des relations plus ou moins intimes entre les êtres qui les accomplissent. Ces relations peuvent échapper à l'observation directe, mais elles ne sont pas moins dignes d'intérêt, et nous devons nous efforcer de les connaître, de les comprendre et de les apprécier. Ce qui résulte de notre observation peut être divisé en deux parties nettement distinctes : 1° ce qui est positif, certain, indubitable ; 2° ce qui nous est donné par le raisonnement et qui peut n'être point rigoureusement vrai.

Il y a donc dans les sciences, et notamment dans la physique et dans la chimie, deux parties qu'il importe de distinguer : une *positive* et une *spéculative*, parties qu'Ampère a désignées, dans sa philosophie des sciences, sous les noms d'*autoptique* (évidente) et de *cryptologique* (cachée).

Faut-il n'adopter que la première partie et repousser entièrement la seconde? C'est ce qui est admis par plusieurs savants, et ce qui a été rendu évident par les opinions émises devant l'Académie des sciences.

Il faut reconnaître que bien des erreurs ont été commises dans la partie spéculative ou cryptologique de la science. Les fluides lumineux, calorifique, électrique, magnétique, les atomes de divers volumes imaginés par Newton pour représenter les couleurs, la pensée que le fluide éthéré produisait tous les phénomènes optiques observés dans les corps cristallisés, l'opinion, encore admise aujourd'hui, que le fluide éthéré sert à la transmission de tous les phénomènes de l'ordre physique, sont autant d'erreurs qui ont été en partie reconnues, ou qui le seront dans un avenir prochain.

Cela veut-il dire que nos facultés intellectuelles, notre raison, ne puissent nous donner

que des résultats erronés? Cela n'est point admissible. Les choses sont telles qu'elles sont, les êtres et les phénomènes qu'ils accomplissent sont certains et indubitables; seulement la manière de les comprendre et de les interpréter peut n'avoir pas le même degré de réalité et de certitude.

Mais cela ne veut point dire qu'il nous soit refusé à nous, êtres humains, de nous rendre un compte exact de ce qui est, et d'en trouver finalement l'explication ou, au moins, les relations. Il faudra peut-être surmonter de grandes difficultés et l'emploi d'un temps considérable pour obtenir ce résultat; mais si ce résultat immense et éminemment utile peut être obtenu, nous devons multiplier et concentrer tous nos efforts pour qu'il le soit le plus rapidement possible.

Oui, il y a dans la science une partie certaine, positive, indubitable, que nous ne pouvons refuser d'admettre et qui mérite tout notre respect; mais il y a aussi une partie spéculative qui nous prépare un avenir de lumière et de grandeur, que nous devons nous efforcer de connaître; car c'est elle qui nous permettra de relier entre elles les parties de la science, d'en construire le monument, d'en comprendre l'ensemble, la beauté et la magnificence.

Que chacun travaille donc selon ses inspirations et ses aptitudes. L'ensemble de tous les travaux nous donnera la satisfaction que nous devons espérer de l'avenir.

La constitution des corps, si peu connue qu'elle soit à notre époque, n'est pas moins une réalité, une chose certaine, indubitable, qui réclame tous nos soins, toute notre énergie pour nous efforcer d'arriver à la connaître. Cette constitution nous est principalement révélée par les proportions pondérales des combinaisons, par les rapports volumétriques des fluides élastiques s'unissant entre eux, par les poids relatifs de ces fluides, par les chaleurs spécifiques, la cristallogie (1), l'isomorphisme, le polymorphisme, l'isomérie, la substitution, l'isodynamie, l'allotropie et, finalement, l'ensemble de toutes les propriétés fondamentales des corps.

Nous allons examiner successivement ces différentes parties au point de vue qui les rattache à la chimie.

Lorsque les chimistes ont commencé à se servir de la balance, ils se sont aperçus qu'un composé déterminé était toujours formé d'éléments réunis dans le même rapport pondéral.

Cela se conçoit, car les composés chimiques ayant des propriétés physiques essentiellement différentes de celles de leurs éléments, il fallait qu'il en fût ainsi pour que ce composé se présentât toujours avec le même aspect.

Il résulte de ce premier fait que tous les corps composés sont formés de parties élémentaires unies en proportions pondérales déterminées. Tous les corps étant pondérables, il en résulte que cette première loi générale s'applique à tous les corps composés, sans exception.

On s'est aperçu qu'un certain nombre de corps résistaient à l'analyse chimique, et ces corps, Lavoisier les a appelés des *corps simples*.

Malgré le profond respect que j'ai pour cet illustre savant, je n'ai jamais adopté son opinion; car, *de ce que l'on n'a pu décomposer un corps, cela ne veut point dire qu'on ne le décomposera pas.* Je donne aux prétendus corps simples le nom *d'éléments chimiques* en admettant que des éléments d'un ordre déterminé peuvent être composés, et, par cela même, peuvent aussi être décomposés.

Toutefois ces notions se rattachent à un ordre d'idées trop vastes pour qu'elles puissent être développées dans cette notice.

Deux éléments chimiques de natures différentes s'unissant en proportions déterminées, on a cherché les rapports des poids de divers éléments relativement à l'un d'eux, soit l'oxygène, et l'on s'est aperçu, chose éminemment remarquable, que ces corps s'unissaient entre eux

---

(1) Pour le cas spécial qui nous occupe, je substitue ce nom à celui de *cristallographie*, ou description des formes cristallines, qui est insuffisant. J'ai supprimé une particule *lo*, qui nous eût inutilement donné *cristallologie*.

dans les proportions indiquées par les poids exprimant leurs rapports avec l'oxygène. Par exemple, l'oxygène étant 1, le soufre 2 et le cuivre 4, on trouve que le soufre et le cuivre s'unissent dans le rapport de 2 à 4.

Cette observation remarquable reçoit encore une confirmation par la loi de Dalton, ou loi des proportions multiples, d'après laquelle un élément chimique en quantité déterminée s'unit à un autre élément chimique en plusieurs proportions représentées par des poids qui sont multiples les uns des autres. On connaît la relation remarquable qui existe entre l'azote et l'oxygène dans les différents composés qu'ils forment l'un avec l'autre : pour 14 d'azote en poids, on a successivement 8, 16, 24, 32 et 40 d'oxygène (1).

On a d'abord déterminé tous les poids des éléments chimiques relativement à l'oxygène pris comme terme de comparaison. De nouvelles idées, déduites même de la théorie corpusculaire, ont conduit les chimistes à prendre l'hydrogène comme terme de comparaison et comme unité.

C'est à ces nombres que l'on a donné le nom *d'équivalents chimiques.*

On peut se borner à ce simple résultat et, au besoin, en faire de nombreuses applications aux travaux de laboratoire; mais n'y a-t-il pas quelque conséquence à en tirer? Ces poids relatifs ne doivent-ils point appartenir à de petites masses déterminées pour chaque nature de corps?

Ces petites masses ne sont-elles point des molécules?

Et les poids relatifs de ces masses ne sont-ils pas les poids relatifs des molécules et *l'origine des équivalents ?*

Les fluides élastiques présentent deux conditions spéciales relatives aux proportions chimiques; ils subissent la loi générale de toutes les combinaisons, c'est-à-dire que les poids relatifs de leurs éléments sont invariables; mais, de plus, il existe entre leurs volumes des relations fort simples qui sont exposées dans les lois de Gay-Lussac. Voici ces lois, telles qu'elles résultent de l'expérience et sont admises par tous les chimistes.

Il existe un rapport simple entre les volumes des fluides élastiques qui s'unissent entre eux.

Si le produit de la combinaison est aussi à l'état de fluide élastique, son volume est encore en rapport simple, soit avec celui de l'un de ses éléments, soit avec leur somme (2).

La loi des proportions pondérales des combinaisons chimiques et la loi des volumes des fluides élastiques existant l'une et l'autre, il faut qu'il y ait une relation entre elles. Pour trouver cette relation, il convient de passer de la loi des volumes à celle des poids.

On est ainsi conduit à admettre que les *poids spécifiques des fluides élastiques sont entre eux comme les équivalents chimiques, ou, au moins, qu'ils sont en rapport simple avec ces derniers.*

Cette loi, que j'enseigne depuis un grand nombre d'années, est aujourd'hui reconnue par tous les chimistes; cependant avant qu'elle ait été énoncée, Avogadro, en 1811, en avait admis une autre qui en découle immédiatement, mais qui est en partie positive et en partie spéculative.

---

(1) Nous reviendrons sur cette loi qui, malgré son exactitude, a besoin d'être modifiée au point de vue moléculaire.

(2) Les lois de Gay-Lussac ont été publiées dans les *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. II, p. 207 et suivantes. Les voici telles qu'elles ont été formulées :

« Les combinaisons des substances gazeuses, les unes avec les autres, se font toujours dans les rapports les plus simples et tels qu'en représentant l'un des termes par l'unité, l'autre est 1 ou 2, ou au plus 3. »

« Les contractions apparentes qu'éprouvent les gaz en se combinant ont aussi des rapports simples avec le volume de l'un d'eux. »

On voit que cette deuxième loi n'est point l'expression directe du volume du produit composé résultant de l'union des gaz qui lui ont donné naissance, mais de la différence qui existe entre le volume du gaz composé et celui de ses éléments, et que, finalement, elle ne se rapporte qu'à l'un de leurs éléments, tandis qu'elle se rapporte aussi bien aux deux éléments qu'à l'un d'eux, à moins qu'il ne puisse exister à l'état de fluide élastique, tels que le bore, le carbone, le silicium, etc.

Cette loi peut être exprimée ainsi : *Dans les mêmes conditions de température et de pression, les fluides élastiques renferment un même nombre de molécules sous le même volume.*

Les rapports des volumes seraient donc ceux des molécules d'après cette loi. Il reste à savoir si l'on peut admettre l'existence des molécules dans les fluides élastiques.

M. Würtz, admettant qu'il faut deux volumes d'un gaz composé pour représenter une molécule, détruit la simplicité de cette loi, et entraîne des conditions qui résultent uniquement de la notation. Nous reviendrons sur ce sujet.

Pour ce qui concerne les fluides élastiques, on peut se poser cette question : Sont-ils homogènes ou sont-ils formés de parties séparées les unes des autres, et qui se repoussent mutuellement ?

S'il n'y avait que des gaz élémentaires, la première opinion pourrait être admise ; mais elle n'est plus possible lorsqu'il s'agit de fluides élastiques composés.

La vapeur d'eau, par exemple, est formée de parties d'hydrogène et de parties d'oxygène réunies entre elles dans des proportions nettement déterminées au point de vue du poids et du volume. Dans chacune de ces parties le poids de l'oxygène est huit fois plus grand que celui de l'hydrogène, et elles proviennent d'un volume de ce dernier corps, double de celui de l'oxygène.

La vapeur d'eau est donc formée de parties composées, séparées les unes des autres, et chacune d'elles a une composition nettement déterminée et toujours la même dans la masse de cette vapeur, quelle que soit sa quantité.

On ne peut pas admettre que les deux éléments oxygène et hydrogène soient répandus partout sans qu'il y ait formation de molécules composées ; car on n'aurait affaire qu'à un simple mélange, et non à de la vapeur d'eau, qui diffère essentiellement de l'oxygène et de l'hydrogène. Elle n'est ni comburante, ni combustible ; elle est neutre à ce point de vue et est le résultat d'une véritable combinaison. En outre, son volume n'est que les deux tiers du mélange d'hydrogène et d'oxygène qui lui donnerait naissance.

Nous ne pouvons nier l'existence de ces parties, si minimes qu'elles soient, et quoiqu'elles échappent complétement à notre observation directe.

Ces petites parties, ces petites masses à poids défini, peuvent-elles recevoir un nom, et ne peut-on leur donner celui de *molécules*, nom qui, par son origine, signifie une petite masse ?

Nous ne voyons point les molécules des fluides élastiques, mais nous sommes forcés d'en admettre l'existence.

Oui, la loi d'Avogadro, en partie positive et en partie spéculative, est acceptable ; elle est vraie, elle a été adoptée par le génie d'Ampère, auquel on l'a même attribuée, et nous pouvons l'accepter comme un progrès certain du passage de la lumière aux ténèbres.

Nous pouvons affirmer ceci : personne n'a vu les MOLÉCULES, *mais elles existent, et nous sommes forcés d'en reconnaître l'existence.*

Les chaleurs spécifiques offrent aussi une relation avec la constitution des corps, En 1819, Dulong et Petit ont publié dans les *Annales de chimie et de physique* (1re série, t. X, p. 395) un travail éminemment intéressant dans lequel cette relation est formulée ainsi qu'il suit :

Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.

Le mot atome devrait être remplacé par une autre expression, car les savants auteurs du Mémoire dont il s'agit ici parlent d'atomes composés (p. 407) ; il est évident que par ce mot il faut entendre molécule et non atome, puisque atome veut dire indivisible, propriété qui ne peut appartenir à un corps composé.

En 1831, M. Newmann de Kœnigsberg, en opérant sur des corps composés, est parvenu à établir cette loi :

Les corps composés auxquels on peut supposer une même constitution ont un même coefficient de caloricité spécifique, et, par conséquent, ces mêmes corps ont leurs poids atomiques réciproques à leurs caloricités spécifiques correspondantes.

Admettant l'existence des molécules comme étant éminemment probable, et pensant que

les corps polymorphes pourraient, dans des cas spéciaux, être représentés par des molécules de poids différents ayant des rapports simples entre eux, et que, par suite, pour satisfaire à la loi de Dulong et Petit, leur chaleur spécifique ne devrait point être la même quoiqu'ils puissent être représentés par les mêmes éléments. Pour vérifier cette opinion, dès 1833 j'ai entrepris un travail sur ces corps, travail qui a été présenté à l'Académie des sciences, le 19 avril 1840 (1).

Ce travail a été entrepris sur différents carbones : les bisulfures de fer naturels, l'acide arsénieux, le calcaire et l'aragonite.

Le carbone seul a présenté des différences notables; les autres produits, excepté les carbonates calcaires, en ont aussi donné, mais trop peu éloignées les unes des autres pour qu'elles puissent être attribuées à autre chose qu'à une différence de densité.

Dans ce travail, j'ai insisté *sur la nécessité qu'il y aurait de distinguer la capacité calorique des corps de leur caloricité spécifique.*

La caloricité spécifique est proportionnelle au nombre des molécules renfermées dans les corps, et peut être représentée par un nombre constant; la capacité varie avec la distance qui existe entre elles.

Dans le même travail, j'ai fait remarquer que le coefficient des chaleurs spécifiques était le tiers de celui de l'eau et même du poids moléculaire de cette dernière, sa chaleur spécifique étant égale à l'unité et prise comme terme de comparaison. La moyenne du coefficient de Dulong et Petit était 0.375, l'équivalent de l'eau était 1.125. L'oxygène étant 100 et devenant le terme de comparaison des équivalents, le coefficient est 37.5 qui, multiplié par 3, donne 112.5. Aujourd'hui le poids moléculaire de l'eau à l'état gazeux étant 9, le coefficient est représenté par 3.

Les travaux de M. Regnault, entrepris sur une vaste échelle, ont confirmé les lois de Dulong et Petit, et de Newmann.

En 1844, en publiant mon *Traité de Chimie*, j'ai fait remarquer, par tous les exemples connus, que *les coefficients des chaleurs spécifiques des corps composés sont des multiples par des nombres simples* 2, 3, 4, 6 *du coefficient des éléments chimiques.*

Ce fait démontre d'une manière évidente :

1° *Que toutes les molécules des corps, qu'ils soient simples ou composés, ont une même chaleur spécifique;*

2° *Que généralement les molécules des éléments chimiques se divisent dans l'acte de la combinaison, et que, selon leur nature, il peut n'y en avoir que la moitié, le tiers, le quart ou le sixième* dans la molécule d'un corps composé (2).

Quoique ces lois appartiennent à la partie spéculative de la science, elles présentent une immense probabilité, et je puis affirmer que j'ai trouvé la structure probable de ces molécules, ainsi que je l'ai déjà indiqué dans plusieurs Mémoires, et que je l'exposerai d'une manière générale et progressive dans des Mémoires qui seront publiés dans un bref délai.

Ainsi que cela vient d'être exposé, les chaleurs spécifiques, aussi bien que les lois des proportions pondérables des combinaisons, et les lois de Gay-Lussac, se rattachant aux fluides élastiques, démontrent qu'il doit exister des molécules, et qu'il est indispensable de les admettre quoiqu'elles échappent à l'observation directe.

Si les propriétés fondamentales des fluides élastiques, et les lois de Gay-Lussac ont pu donner des renseignements précieux sur la structure la plus intime des corps, les solides, qui peuvent affecter des formes cristallines, ne nous en donnent pas moins : les formes observées, les relations géométriques qui existent entre elles, la formation des cristaux quand

---

(1) Ce travail a été inséré dans la *Revue scientifique et industrielle* du docteur Quesneville, t. III, p. 185.

(2) Cette dernière loi ne peut recevoir une application suffisante qu'en admettant qu'il existe des particules fournies par l'union de plusieurs molécules. Il faut reconnaître aussi qu'elle présente des exceptions notables et qu'il nous manque encore des notions du premier ordre sur la constitution la plus intime des corps.

nous voyons des produits dissous dans un liquide donner naissance à des corps remarquables qui se forment par la réunion des parties intimes et séparées par la dissolution, parties qui deviennent solides et libres par un abaissement de température ou par l'évaporation du liquide qui les tenait en dissolution, quand, enfin, ces parties se réunissent les unes avec les autres en prenant un arrangement déterminé. D'une autre part, quand on fracture des cristaux, quand on les clive, pour employer le terme scientifique, et que les parties provenant de leur rupture ont une forme déterminée, souvent fort distincte de celle observée, mais pouvant donner cette dernière par leur réunion, on est forcé de reconnaître que les cristaux sont formés de parties élémentaires ayant une forme définie, et ces petites parties sont au moins des *particules,* si elles ne sont des *molécules.*

Plusieurs savants qui se sont occupés de la cristallogie ont reconnu que toutes les formes observées peuvent être rapportées à six types géométriques principaux, et divers solides ont été considérés comme des formes primitives.

Cependant, comme ces formes, au point de vue primitif, n'ont pas toujours été établies d'une manière certaine, j'ai pensé qu'il convenait d'avoir recours à une autre méthode pour trouver les formes réellement primitives. Celles-là doivent être celles des petites parties qui constituent les cristaux et qui peuvent être données par le clivage. J'ai trouvé par cette méthode que *les particules cristallines se rapportaient à trois groupes principaux dus à leur mode de groupement.*

Le premier groupe est dû à des particules obtenues par trois clivages distincts. Ces particules sont cuboïdales, elles ont trois axes et se groupent en s'unissant directement sur des plans parallèles à chacun des clivages.

Les particules du deuxième groupe sont dodécaédriques, et peuvent être obtenues par six clivages ; elles présentent six axes, et leur groupement est alterne. Une particule peut être enveloppée par douze autres particules semblables.

Les particules du troisième groupe sont hexaprismatiques ; elles sont obtenues par quatre clivages dont trois parallèles à l'axe principal, et le quatrième qui leur est perpendiculaire ou oblique. Ces particules ont quatre axes principaux dont trois dans un même plan, et le quatrième qui leur est perpendiculaire ou oblique.

Les trois groupes qui viennent d'être signalés conduisent à reconnaître au moins dix-huit espèces de particules cristallines ; mais, jusqu'à ce jour, il n'y en a que quatorze qui aient été reconnues par l'observation (1).

L'étude des corps cristallisés nous conduit donc à reconnaître l'existence de particules définies, tant au point de vue des proportions chimiques qu'à celui du mode d'arrangement de leurs parties constituantes.

Les particules des corps solides et cristallisés nous paraissent devoir être formées d'éléments constitutifs en nombre déterminé et disposés relativement les uns avec les autres, dans un ordre spécial. N'avons-nous pas *l'isomorphisme* ou l'identité de forme, qui nous démontre que les éléments d'une particule ou même d'une molécule peuvent être remplacés par des éléments d'une autre nature sans que la forme en soit changée.

D'où *corps isomorphes,* représentés par une même formule chimique, toujours semblable, mais dont les éléments diffèrent, et, d'une autre part, corps ou éléments chimiques *isodynamiques,* pouvant être substitués les uns aux autres sans modifier la forme des particules.

Ces faits remarquables ne donnent-ils pas une preuve irréfutable que les corps sont formés de parties intimes définies, au point de vue de la nature, des poids et de l'arrangement réciproque de leurs éléments?

Il résulte de ces faits que les molécules dont nous avons été obligés de reconnaître l'existence ne sont point seulement des petites masses indéfinies, mais des petites masses formées de parties plus élémentaires; nous avons donc des particules, des molécules et des éléments moléculaires, éléments auxquels j'ai donné le nom de *mérons* depuis bien des années.

(1) Voir deuxième et quatrième *Mémoires sur la structure des corps*, insérés dans les *Actes de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux.*

Quand nous voyons l'ammonium se comporter exactement comme le potassium, nous sommes de plus conduits à reconnaître que des produits composés, tels que l'ammonium, peuvent se comporter au point de vue de la cristallogie, exactement comme le potassium, d'où il résulte forcément que les éléments constitutifs, immédiats des molécules, ou les mérons, peuvent être simples, au moins pour l'état actuel de la science, ou composés.

Malgré cette suite d'éléments entrant dans la constitution des corps, nous ne sommes point encore arrivés aux atomes.

L'isomérie pour les corps composés, le polymorphisme et l'allotropie pour les éléments chimiques nous donnent encore de nouveaux renseignements sur la constitution la plus intime des corps.

L'isomérie ne nous a-t-elle pas démontré que des corps de même composition immédiate peuvent remplir des fonctions différentes ?

Le polymorphisme ne nous a-t-il pas conduit à reconnaître que des corps qui paraissent identiques au point de vue chimique peuvent affecter des formes différentes, même des éléments chimiques, tels que le soufre et le carbone?

L'allotropie des éléments chimiques n'a-t-elle pas démontré qu'un même élément peut remplir des fonctions très-différentes, et n'a t-on pas été jusqu'à reconnaître que son équivalent, ou plutôt son poids moléculaire, était variable, et qu'il y avait un rapport toujours simple entre les divers états allotropiques ou moléculaires d'un même corps ?

Il y a des états moléculaires différents pour le fer, le manganèse, l'urane, le chrome, le mercure.

Le ferrosum et le ferricum ont des poids moléculaires qui sont entre eux comme 3 : 2. Le mercurosum et le mercuricum, si l'on peut se servir de ces termes, ont leurs poids moléculaires, comme 2 : 1.

Dans bien des cas, les états moléculaires spéciaux d'un même élément chimique sont caractérisés par des couleurs particulières qui persistent jusques dans les combinaisons, ainsi que cela est démontré pour le fer, le manganèse, le chrome, l'uranium, etc. Le mercure échappe à cette relation ; mais tous les composés mercureux ont des caractères chimiques du même ordre. Il en est de même des composés mercuriques, et il existe une telle différence entre eux, que, si l'on n'était point remonté à leur origine, on les aurait attribués à des éléments chimiques de nature différente.

Les faits qui viennent d'être exposés nous conduisent à admettre des molécules quoiqu'on ne les ait jamais observées. Ils démontrent, en outre, que les équivalents chimiques sont insuffisants; que, s'ils permettent de représenter la composition pondérale des corps, ils ne peuvent suffire pour représenter l'ensemble des vérités qui nous ont été révélées par le polymorphisme et par l'allotropie.

On a les oxydes de fer FeO et Fe^2O^3, ainsi que les chlorures de mercure $HgCl$ et $HgCl^2$. Ce n'est point ainsi qu'ils doivent être représentés : dans les composés ferrifères, c'est l'oxygène qui demeure en quantité constante ; dans les chlorures de mercure, c'est ce métal qui varie et le chlore qui demeure invariable.

La théorie des équivalents chimiques, grande et belle découverte, demeure tout à fait insuffisante pour représenter les progrès de la science.

Les idées fondamentales sur lesquelles on peut édifier la théorie corpusculaire sont généralement mal comprises, et l'on en fait de fausses applications.

On a vu que Dulong et Petit avaient émis l'idée d'atomes composés. Ce mot atome a souvent été substitué à celui de molécules. Il ne peut en être ainsi : l'atome doit être l'élément matériel, primitif, *indivisible*, ainsi que l'a défini Leucippe qui en a conçu l'idée, et, d'ailleurs, ce qui est nettement indiqué par son nom qui est l'équivalent *d'indivisible*.

Les éléments constitutifs des corps seraient donc 1° les *atomes* indivisibles, origine de tout ce qui est matériel et pondérable; 2° les *molécules*, petites masses formées par des assemblages de corpuscules atomiques, existant libres et séparées les unes des autres dans les

fluides élastiques; 3° les *particules*, formées par des assemblages de molécules données par le clivage des corps cristallisés, ou bien sphéroïdales quand elles ont des liquides pour origine et sont visibles au microscope; 4° enfin, les *corpuscules*, qui se rapportent à un ordre quelconque des éléments qui viennent d'être indiqués, ou qui en comprennent l'ensemble.

Les indications précédentes permettent d'avoir une idée nette et précise des termes employés pour exposer ce qui est relatif à la théorie corpusculaire. Il faut pourtant reconnaître qu'ils sont insuffisants, car, entre les atomes et les molécules, il y a des groupes d'origine atomique qu'il est indispensable de distinguer, ceux qui constituent les éléments chimiques et les groupes qu'ils peuvent former entre eux, ainsi que cela est démontré par la substitution, les formes cristallines et particulièrement l'isomorphisme.

Si, pour établir la série des équivalents, au lieu d'admettre que l'eau est formée d'un équivalent d'oxygène et d'un équivalent d'hydrogène, on avait admis qu'elle contient deux équivalents de ce dernier corps, puisqu'il y a 2 volumes d'hydrogène contre 1 d'oxygène, les deux théories se seraient confondues en une seule.

Que résulte-til de cette différence?

Qu'une molécule d'eau est représentée par un seul volume de vapeur, et qu'un équivalent l'est par deux.

J'ajouterai ici que, depuis longtemps, j'ai divisé les éléments chimiques en quatre séries qui se rapportent aux quatre éléments fondamentaux de la matière organique, et auxquelles j'ai donné les noms *d'hydroïdes*, *d'oxoïdes*, *d'azotoïdes* et *d'anthracoïdes*. Dans cette classification les éléments des groupes sont disposés dans l'ordre de leur poids moléculaires, et en allant du plus faible au plus fort.

Cette classification présente cela de remarquable que les éléments de la première et de la troisième série, celle des hydroïdes et des azotoïdes sont représentés par des nombres qui sont les mêmes pour les équivalents ou les poids moléculaires; tandis qu'il suffit de doubler les équivalents de la seconde et de la quatrième série, oxoïdes et anthracoides, qui représentent des équivalents, pour avoir les poids dits *atomiques* ou *moléculaires*.

Ce tableau, que j'ai fait exécuter sur une grande échelle et qui est constamment sous les yeux de mes auditeurs, permet, non-seulement d'embrasser l'ensemble des éléments chimiques et de leurs caractères fondamentaux, mais de voir le rapport qui existe entre les deux théories : celle des équivalents et celle qui se rattache à la constitution moléculaire.

Dans la chimie organique, il existe une distinction entre le poids dit *moléculaire* ou la somme des poids des éléments qui constituent une molécule, et le poids réel de la molécule.

Une formule organique correspond à deux volumes ou à deux molécules.

Une formule organique exprimée en équivalents correspond à quatre molécules.

M. Würtz a eu la pensée d'échapper à l'inconvénient de faire intervenir des demi-molécules dans les corps composés, et pour cela il a admis que les molécules des corps composés occupaient 2 volumes.

« Nous avons vu, en effet, que 2 volumes d'hydrogène, en se combinant avec 1 volume d'oxygène, donnent 2 volumes de vapeur d'eau. Une molécule d'eau occupe donc, à l'état de vapeur, 2 volumes, si l'atome d'hydrogène occupe 1 volume, et si 1 atome d'oxygène occupe 1 volume. »

La même chose a lieu pour le gaz ammoniac dont la composition est représentée par 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote donnant 2 volumes.

« Mais la quantité d'ammoniaque qui renferme l'atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène est la plus petite quantité d'ammoniaque qui puisse exister. C'est une molécule d'ammoniaque, et cette molécule occupe 2 volumes, si 1 atome d'azote ou 1 atome d'hydrogène occupe 1 volume. »

« Nous dirons donc avec le chimiste italien Avogadro, que les *gaz, à volume égal, renferment le même nombre de molécules*, et que chacune de ces molécules occupe 2 volumes, si l'atome d'hydrogène occupe 1 volume (1) ».

---

(1) Würtz. *Leçons élémentaires de chimie moderne,* 1871, p. 28 et 29.

On ne peut comprendre ce qui a été dit par M. Würtz qu'en admettant que les éléments chimiques, hydrogène, oxygène, azote, sont représentés par des atomes élémentaires, et que, comparés entre eux, il y en a un même nombre sous des volumes égaux; mais que les corps composés sont représentés par des molécules, et qu'il faut 2 volumes pour en représenter une.

Ces opinions échappent à la loi d'Avogadro, puisque pour ce savant *tous les fluides élastiques dans les mêmes conditions de pression et de température renferment un même nombre de molécules.*

Il est plus simple et plus naturel d'admettre que les éléments chimiques sont eux-mêmes à l'état moléculaire, ce qui est démontré d'une manière indubitable par l'allotropie, et que les molécules qui les constituent sont susceptibles de division.

La notation de M. Würtz n'admettant pas la division des molécules dans l'acte de la combinaison, il en résulte que les éléments chimiques sont représentés par un volume égal de fluides élastiques ou par une molécule et que les composés binaires le sont par 2 volumes de ces fluides ou par 2 molécules.

$$H, Cl, O, A$$

sont représentés par 1 volume.

$$ClH, OH^2, AH^3, CH^4$$

le sont par 2, tandis que ces derniers sont en réalité :

$$\frac{Cl}{2}\frac{H}{2}, \frac{O}{2}H, \frac{A}{2}H1+\frac{1}{2} \text{ et } \frac{C}{2}H^2$$

Si je me suis permis de combattre les opinions de M. Würtz, c'est parce que, venant d'un homme qui a donné tant de preuves de sa haute intelligence, ces opinions pourraient nuire au progrès de la théorie corpusculaire.

Nous avons vu que l'allotropie apportait des modifications dans la théorie des équivalents, qu'un même corps, par exemple, devrait être représenté par 2 ou 3 équivalents différents.

Les lois de Gay-Lussac, relatives aux combinaisons qui peuvent avoir lieu contre les fluides élastiques, viennent aussi modifier la loi des proportions multiples de Dalton. S'il est vrai qu'en poids pour 14 d'azote il puisse y avoir successivement 8, 16, 24, 32 et 40 d'oxygène, la loi des volumes nous oblige à modifier cette appréciation.

« En effet, il suffit du plus léger examen pour voir que ce n'est pas toujours une même quantité de matière d'une nature déterminée qui entre dans la formation des molécules composées; non-seulement un équivalent d'un élément peut entrer un grand nombre de fois dans une molécule composée, mais il peut aussi y entrer pour une fraction. » La preuve en est donnée par les composés d'oxygène et d'azote : les lois de Gay-Lussac nous démontrent que chacun de ces éléments peut varier, ainsi que le prouve l'exemple snivant :

Azote 14 ou 1 volume + oxygène 8 ou $^1/_2$ volume = 1 volume de protoxyde d'azote.
Azote 7 ou $^1/_2$ volume + oxygène 8 ou $^1/_2$ volume = 1 volume de bioxyde d'azote.
Azote 7 ou $^1/_2$ volume + oxygène 16 ou 1 volume = 1 volume de vapeur nitreuse (1).

Ces exemples démontrent que, dans 1 volume ou dans une molécule d'un composé d'azote et d'oxygène, il peut entrer $^1/_2$ volume ou 1 volume d'azote ou d'oxygène, soit $^1/_2$ molécule ou 1 molécule de ces deux corps.

Si l'azote peut demeurer en quantité constante dans des relations pondérales, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit des fluides élastiques dont les volumes correspondent immédiatement avec leur état moléculaire.

Si les équivalents chimiques permettent d'exprimer les proportions pondérales des éléments chimiques, ils deviennent insuffisants lorsqu'il s'agit de représenter les fonctions volumétriques de ces combinaisons.

CONCLUSIONS

Il résulte de l'ensemble des faits qui viennent d'être exposés :

1° Que, si les équivalents chimiques appartiennent à une partie positive de la science, ils

(1) Voir mon *Traité de chimie*, 1844, t. I^er, p. 145.

sont insuffisants pour en caractériser les progrès; car, étant invariables, ils ne peuvent représenter toutes les modifications pondérables que les corps peuvent éprouver;

2° Que, si les molécules échappent à l'observation directe, leur existence ne nous est pas moins révélée par un ensemble remarquable de propriétés du premier ordre, et qu'elle est tout à la fois en harmonie avec les proportions chimiques, les lois de Gay-Lussac, d'Avogadro, de Dulong et Petit, de Newmann, de celles que j'ai formulées sur les chaleurs spécifiques (1); de plus, avec l'isomorphisme, le polymorphisme, l'allotropie et, enfin, toutes les propriétés fondamentales des corps.

Il est donc éminemment désirable que les hommes de science ne repoussent pas la théorie corpusculaire : elle se rattache, on n'en peut douter, aux progrès et à l'avenir de la science. Si elle est encore éloignée du but que nous pouvons espérer d'atteindre, elle ne nous donne pas moins l'espoir qu'elle nous permettra d'avoir une idée précise des sciences naturelles, de les présenter dans un ordre synthétique et, finalement, d'en comprendre l'origine, l'ensemble et l'harmonie.

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. Frédéric Reverdin.

Transformation de l'aurine en rosaniline.

Par MM. R.-S. Dale et C. Schorlemmer.

L'aurine rouge ou péonine qui prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'aurine renferme de l'azote et donne à la distillation, avec la potasse caustique, un produit contenant de l'aniline.

Lorsqu'on chauffe l'aurine à 150 degrés, pendant quelques jours, avec de l'ammoniaque alcoolique, la couleur rouge disparaît, et l'on obtient une solution jaune; cette transformation se fait plus rapidement à 180 degrés. Le liquide contient alors une base cristalline incolore, qui possède tous les caractères de la rosaniline; cette dernière se forme également si l'on remplace l'ammoniaque alcoolique par l'ammoniaque aqueuse, en élevant la température à 200 degrés. La base cristalline se dissout dans l'acide acétique, avec une magnifique couleur rouge et donne, avec l'acide chlorhydrique concentré, une solution jaune foncé qui, étendue d'eau, passe au rouge.

Les auteurs ont transformé cette base, par les réactions connues, en violet Hofmann, en vert et en bleu d'aniline. Ils ont également examiné le spectre de la solution du chlorhydrate, qu'ils ont trouvé identique à celui de la solution du chlorhydrate de rosaniline.

La formation de cette base peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14}O^3 + 3NH^3 = C^{20}H^{17}N^3 + 3H^2O$$

Il faut remarquer que, d'après Hofmann, la rosaniline possède la formule $C^{20}H^{19}N^3$, qui est confirmée par l'étude de Caro et Grœbe sur l'acide rosolique, $C^{20}H^{16}O^3$, tandis que l'aurine a évidemment pour formule $C^{20}H^{14}O^3$.

Les auteurs firent les recherches nécessaires pour déterminer quelle est la véritable formule de la rosaniline; en attendant, ils font remarquer qu'on arrive souvent, dans l'analyse des matières colorantes organiques, à trouver une trop grande proportion d'oxygène.

Ils supposent que l'acide rosolique et l'aurine sont identiques. L'un d'eux a étudié l'action de l'acide nitreux sur l'aurine. Lorsqu'on traite le produit brut, pour le purifier, avec de l'ammoniaque alcoolique et qu'on décompose la combinaison, ainsi obtenue par l'acide acétique, on obtient, par cristallisation dans l'alcool, une substance qui ne se distingue en rien de l'au-

---

(1) Voir mon *Traité de chimie*, t. Ier, p. 112.

rine. Quelques analyses ont donné la même quantité de carbone que l'aurine, tandis que la proportion d'hydrogène a toujours été trouvée trop élevée. L'auteur ayant appris que MM. Caro et Grœbe s'occupaient des mêmes objets n'a pas continué ses recherches.

Ces deux chimistes disent, dans leur travail sur l'acide rosolique, avoir pu isoler, avec difficulté, une aurine qui possède la formule $C^{20}H^{14}O^{3}$.

Ils obtenaient également une combinaison bien cristallisée $C^{40}H^{28}O^{7}$ et, comme produits principaux, des substances toujours plus riches en oxygène.

MM. Dale et Schorlemmer, par contre, n'ont jamais éprouvé de difficultés pour préparer l'aurine pure. La manière la plus avantageuse de la préparer est de chauffer au bain-marie le mélange d'acide sulfurique et de phénol en excès, puis d'ajouter, peu à peu, l'acide oxalique, en attendant qne le dégagement de gaz ait cessé et en terminant la réaction lorsqu'il y a encore beaucoup de phénol en liberté. Dans ce cas, on n'obtient pas de produits résineux dont parle M. Zulkowsky dans sa Notice sur la coralline.

Les auteurs ne mettent pas en doute, d'après sa formation au moyen de l'acide oxalique et du phénol, ainsi qu'au moyen de l'aldéhyde salicylique et du phénol, que l'aurine possède bien la formule $C^{20}H^{14}O^{3}$.

Les auteurs, en continuant leurs recherches, ont remarqué que l'aurine, chauffée longtemps à 150 degrés, avec de l'ammoniaque alcoolique, se transforme facilement en leucaniline. L'alcool agit, dans ce cas, comme réducteur, grâce à la température élevée et à la présence de l'ammoniaque. On pourrait admettre, d'après cela, que la transformation de l'aurine en rosaniline s'effectue d'une manière analogue en vertu de l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14}O^{3} + 3NH^{3} + C^{2}H^{6}O = C^{20}H^{19}N^{3} + 3H^{2}O + C^{2}H^{4}O$$

Tel n'est pas le cas, cependant; car la rosaniline se forme très-facilement lorsqu'on chauffe l'aurine à 120 degrés et pendant vingt heures avec de l'ammoniaque aqueuse. Lorsqu'on élève la température à 180-200 degrés il se forme, à côté de la rosaniline, des combinaisons incolores qui paraissent avoir la plus grande ressemblance avec les substances obtenues par Liebermann, en chauffant la rosaniline avec de l'eau.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1016 et suiv., et p. 1123.)

Préparation de l'acide propionique au moyen du propionitrile.

Par MM. H. Beckurts et R. Otto.

Les auteurs décomposent le propionitrile par un mélange d'acide sulfurique et d'eau; l'acide propionique est insoluble dans la solution acide de sulfate d'ammoniaque, qui prend naissance dans cette réaction.

On opère de la manière suivante :

On introduit, dans un ballon à réfrigérant ascendant, 50 grammes de propionitrile et 150 grammes d'un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique et 2 volumes d'eau; on chauffe au bain-d'huile à 100 degrés; la liqueur, qui était claire au commencement, se trouble bientôt par suite de la séparation de l'acide propionique. Lorsque la couche huileuse qui vient surnager l'acide sulfurique n'augmente plus, la réaction est terminée (elle dure en général deux heures pour 50 grammes de nitrile. On laisse refroidir à 50 degrés; on décante l'acide complétement incolore et presque pur, puis on le rectifie. Le rendement est presque quantitatif; 50 grammes de nitrile ont donné 60 grammes d'acide brut, qui passe presque entièrement à la distillation entre 138-140 degrés. L'acide propionique pur bout à 140 degrés. Le rendement théorique serait de 67gr.3.

On peut employer, au lieu du mélange indiqué, volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau. Dans ce cas, l'acide propionique qui se sépare renferme une grande quantité d'eau.

La méthode décrite est beaucoup plus rapide que la méthode employée ordinairement et qui consiste à décomposer le propionitrile par la potasse caustique. Elle pourra, évidemment. s'appliquer à la préparation d'autres acides, au moyen des nitriles correspondants et permettra, peut-être, d'obtenir des acides qu'on n'a pu préparer jusqu'à ce jour, parce qu'ils sont décomposés par les solutions alcalines. Les auteurs rappellent qu'ils ont transformé,

d'après cette méthode, l'acide dichloropropionitrile en acide dichloropropionique, lequel est facilement décomposé par les alcalis, pour donner de l'acide monochloracrylique et d'autres produits.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 262.)

Nouveau mode de formation des anhydrides acides.

Par M. R. Anschutz.

Les anhydrides des acides monobasiques s'obtiennent facilement par la méthode de Gerhardt, c'est-à-dire par l'action d'un chlorure acide sur le sel de l'acide ou par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur les sels. Les anhydrides des acides dibasiques se forment déjà lorsqu'on chauffe ces acides (acide succinique, acide phtalique) ou par l'action de l'anhydride phosphorique ou par des chlorures de phosphore. Ces derniers anhydrides peuvent être préparés d'après l'auteur en faisant agir sur les acides la chaleur d'acétyle; c'est ainsi qu'il a obtenu, avec un rendement presque théorique, les anhydrides succinique, phtalique et diphénique.

I. — Acide succinique

L'acide succinique se dissout peu à peu lorsqu'on le fait bouillir avec du chlorure d'acéthyle; lorsque la réaction est terminée la liqueur se prend par le refroidissement. On lave les cristaux ainsi obtenus avec de l'alcool absolu pour décomposer les dernières traces de chlorure d'acétyle, et l'on obtient un composé fusible à 117 degrés, et à 119 degrés après avoir été sublimé une fois.

Krant indique 119°.5 comme point de fusion de l'anhydride succinique.

L'anhydride succinique s'est donc formé en vertu de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} CH^2-COOH \\ CH^2-COOH \end{matrix}\right\} + C^2H^3O.Cl = \left\{\begin{matrix} CH^2-CO \\ CH^2-CO \end{matrix}\right> O + C^2H^3O.OH + HCl$$

II. — Acide phtalique

On obtient l'anhydride phtalique fusible à 127 degrés, en chauffant légèrement jusqu'à dissolution complète l'acide phtalique sec avec le chlorure d'acétyle.

III. — Acide diphénique

L'acide diphénique sec mélangé avec du chlorure d'acétyle se transforme déjà à froid et très-rapidement sous l'influence de la chaleur en anhydride diphénique, qui se présente sous la forme de prismes courts fusibles à 210-213 degrés. Ce composé purifié fut soumis à l'analyse :

0gr.2011 de substance ont donné 0gr.5517 de CO^2 et 0gr.0662 de H^2O.

	Calculé.	Trouvé pour 100.	
C^{14}	168	75.00	74.82
H^8	8	3.57	3.66
O^3	48	21.43	.....
	224		

Les réactions qui viennent d'être décrites s'accomplissent d'une manière très-nette; l'action du chlorure d'acétyle est facilitée par le fait que l'acide acétique formé est un bon dissolvant des anhydrides préparés. L'auteur se propose d'étudier l'action d'autres chlorures acides ainsi que de l'anhydrique acétique; il espère obtenir ainsi des anhydrides qui n'ont pu être isolés jusqu'à présent.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 325 et suiv.).

Action des déshydratants sur les anhydrides acides.

Par MM. A. Michael et S. Gabriel.

L'action d'un déshydratant, du chlorure de zinc anhydre, sur l'anhydride acétique, a déjà fait l'objet d'une communication de Bauer. Il obtint ainsi un corps qui ne se prêtait pas à des recherches subséquentes.

Les auteurs ont repris cette question en opérant d'abord sur un mélange de deux anhydrides, l'anhydride phtalique et l'anhydride acétique, et en choisissant comme déshydratant l'acétate de sodium anhydre.

On chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, dans un ballon à réfrigérant ascendant, un mélange de :

Anhydride phtalique	1	molécule.
Anhydride acétique	2	—
Acétate de sodium anhydre, en poudre fine	1	—

Le liquide mousse au commencement, puis, lorsque l'ébullition est tranquille, on interrompt la réaction, on coule le produit dans cinq à six fois son poids d'eau chaude, on fait bouillir pendant quelques minutes et on filtre bouillant. Il se dépose au bout de quelques heures un précipité grenu qu'on filtre et qu'on purifie de la manière suivante : on le fait bouillir plusieurs fois avec de l'eau pour enlever les dernières traces d'acide phtalique, on dissout la partie insoluble dans une grande quantité d'alcool, avec du noir animal, on filtre et on abandonne la solution qui laisse bientôt déposer des cristaux complétement purs. Ces cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{10}H^6O^4$.	Trouvé pour 100.	
C	63.16 pour 100.	63.49	63.05
H	3.16 —	3.34	3.47

Ce composé se présente sous la forme de petits cristaux fusibles à 243-246 degrés. Il est presque complétement insoluble soit dans l'eau froide, soit dans l'eau chaude; insoluble dans l'alcool froid, soluble dans plusieurs fois son poids d'alcool bouillant; complétement insoluble dans la benzine froide. Il se dissout par contre assez facilement dans l'acide acétique bouillant; il présente les caractères d'un acide, se dissout dans les alcalis et est précipité de cette solution par un excès d'acide.

Lorsqu'on fait bouillir les métaux d'anhydride phtalique, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium pendant quatre à cinq heures, la réaction se passe différemment. Lorsqu'on reprend le produit de la réaction par l'eau bouillante, il reste une assez grande quantité d'un composé jaune-brun que les auteurs n'ont pas encore pu purifier. La substance décrite ci-dessus paraît donc se décomposer par une action prolongée.

La première phase de la réaction s'explique facilement. Elle s'accomplit exactement comme celle qui fut décrite par Perkin, et qui donne l'acide cinnamique au moyen de l'hydrure de benzoyle et de l'anhydride acétique.

Le composé $C^{10}H^6O^4$, ou, en développant la formule :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} -\ CO\ - \\ -\ CO\ - \end{matrix} \right\} CH - COOH$$

prendrait naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + \left\{ \begin{matrix} H^2CH - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix} \right. > O = C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CH - COOH + CH^3COOH$$

L'acide ainsi obtenu est l'acide phtalylacétique.

Les auteurs se proposent d'étudier l'action des déshydratants sur des mélanges d'autres anhydrides, ainsi que sur le mélange d'anhydride phtalique et d'aldéhyde éthylique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 391 et suiv.).

Sur le furfurol.

Par M. Ad. Baeyer.

L'auteur a déjà dit, dans une communication sur les produits de condensation des aldéhydes et des phénols (1), que le furfurol donne avec la résorcine et avec l'acide pyrogallique des substances vertes qui rappellent la chlorophylle. Cette observation a été contrôlée par des botanistes; Sachsse a trouvé une certaine ressemblance entre le spectre de la matière colorante obtenue avec le furfurol et celui de la chlorophylle. Wiesner s'est de même occupé de cette question.

Ceci a engagé l'auteur à faire étudier de plus près les produits de condensation du phénol avec les aldéhydes simples et les acétones, ainsi que la nature encore si obscure du groupe du furfurol.

On a cherché d'abord à résoudre la question suivante : la coloration verte observée dans la condensation du furfurol et du phénol dépend-elle ou non de la présence du phénol?

Le furfurol pur ne subit pas de modification par l'action de l'acide chlorhydrique concentré; lorsqu'on introduit un phénol, il se produit une coloration bleue qui, après addition d'alcool, passe à un vert plus ou moins stable.

D'après les observations faites au sujet des produits de condensation des aldéhydes, un simple produit de condensation du furfurol avec un phénol peut, selon toutes probabilités, ne pas être coloré.

Le cas observé le plus simple est celui de la condensation d'une molécule de furfurol et d'une molécule de phénol; on obtient ainsi le groupe : $C\left\{\begin{array}{l}H\\OH\\C^4H^3O\\C^6H^4OH\end{array}\right.$ qui peut donner naissance par une condensation subséquente ou par décomposition à la substance verte. Ce groupe hypothétique n'est pas autre chose que de l'alcool sulfurique substitué par du phénol, et en réalité l'alcool furfurique donne avec l'acide chlorhydrique une coloration verte. L'alcool furfurique pur s'obtient le mieux en faisant agir l'amalgame de sodium sur une solution de furfurol faiblement acidulée avec l'acide acétique. Le liquide reste clair; on extrait l'alcool au moyen de l'éther et on obtient ainsi un sirop qui se prend peu à peu sur l'exsiccateur sous forme de vernis. Cet alcool, humecté d'acide chlorhydrique, se colore immédiatement en vert.

Il résulte donc, de ce qui vient d'être dit, que la présence du phénol n'est pas nécessaire pour obtenir la coloration verte. L'alcool furfurique ne se prête pas aux recherches, car il se condense encore plus facilement que la saligénine, soit avec lui-même, soit avec d'autres molécules, pour donner des combinaisons très-compliquées.

Comme l'auteur s'occupait de cet objet, son attention fut attirée par une notice de MM. Tiemann et Herzfeld (2) sur la réaction de l'acide cinnamique, observée par Perkin, et obtint, grâce à elle, de remarquables résultats.

ACIDE FURFURACRYLIQUE

On obtient cet acide en chauffant pendant huit heures à l'ébullition un mélange de :

Furfurol	1 partie.
Acétate de soude	2 —
Anhydride acétique	4 —

Le liquide se colore peu à peu et se prend par le rafraichissement en une masse cristalline qui se dissout presque entièrement dans une solution chaude de carbonate de soude.

Les acides précipitent de cette solution des aiguilles jaunes qui furent analysées après avoir été purifiées et qui possèdent la formule $C + H^6O^3$.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 26.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p 69.

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
C...............	60.87	60.66
H...............	4.35	4.62

La formation de cet acide est analogue à celle de l'acide cinnamique au moyen de l'essence d'amandes amères et de l'anhydride acétique :

$$C^4H^3O.CHO + CH^3.COOH = C^4H^3O.CH = CH\text{-}CO.OH + H^2O.$$

L'auteur désigne le groupe C^4H^3O par le nom de *furfur* et le nouvel acide par le nom d'*acide furfuracrylique.*

Cet acide, isomère de l'acide salicylique, possède une odeur aromatique, il fond à 135 degrés et distille sans décomposition avec les vapeurs d'eau. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement de sa solution. L'acide furfuracrylique se dissout avec une couleur verte dans l'acide chlorhydrique concentré ; il donne avec l'acide sulfurique concentré un produit de condensation vert.

Traité par l'amalgame de sodium en solution aqueuse, il donne de l'*acide furfuropropionique.* Cet acide est facilement soluble dans l'eau. On l'extrait du produit de la réaction au moyen de l'éther, et il se présente alors sous la forme d'une masse cristalline, fusible de 50 à 51 degrés, et possédant à un plus haut degré l'odeur de l'acide furfuracrylique. L'analyse conduit à la formule C^7H^8O.

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
C...............	60.00	60.13
H...............	5.71	5.82

Sa structure peut être probablement exprimée par la formule :

$$C^4H^3O.CH^2.CH^2.COOH$$

L'acide furfuropropionique est coloré en jaune par l'acide chlorhydrique ; lorsqu'on le chauffe avec cet acide, il donne un nouvel acide, non volatil, dont l'étude n'est pas encore terminée.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 355 et suiv.)

Préparation d'un acide disulfotoluolique

Par MM. R. Gnehm et K. Foirer.

Les acides disulfotoluoliques présentent de l'intérêt par le fait que l'un d'eux peut être transformé en orcine.

Les auteurs, en étudiant les divers modes de préparation des acides disulfotoluoliques, ont trouvé que l'acide sulfurique cristallisé se prêtait très-bien à cette opération.

Ils ont obtenu un des acides disulfotoluoliques par la méthode suivante :

On fond dans un ballon, au bain-marie, trois à quatre parties d'acide sulfurique solide, puis on introduit, peu à peu, dans la masse fondue et en agitant, une partie de toluol ; la réaction est violente et la température monte rapidement.

Lorsque tout le toluol a été introduit, on chauffe pendant deux heures à 150-180 degrés, puis quelque temps à 200 degrés. Le produit de la réaction, qui se présente sous la forme d'un sirop épais, fortement coloré, renferme un acide disulfotoluolique.

Sel de baryum. — On coule le produit de la réaction dans de l'eau, on sature la solution bouillante par du carbonate de baryum, et le sel de baryum se sépare de la solution filtrée. On le débarrasse des traces de monosulfotoluolate qu'il renferme en le dissolvant dans une très-petite quantité d'eau et le précipitant par l'alcool. L'analyse de ce sel conduit à la formule :

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ SO^3 \\ SO^3 \end{matrix}\right. \!\!> Ba \left.\vphantom{\begin{matrix} CH^3 \\ SO^3 \\ SO^3 \end{matrix}}\right\} + H^2O$$

	Calculé pour 100.	Trouvé pour 100.
Ba...........	33.82	33.57
S...............	15.80	15.92
H^2O............	4.44	4.59

Ce sel est facilement soluble dans l'eau; il est difficile de l'obtenir bien cristallisé.

On a également préparé le sel de potassium : $C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ SO^3K \\ SO^3K \end{matrix} \right\} + H^2O$

	Calculé pour 100.	Trouvé.
S...............	18.47	19.17
H^2O............	5.19	4.87

Le chlorure de l'acide disulfotoluolique s'obtient très-facilement en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur le sel de potassium bien desséché.

On peut le faire cristalliser dans l'éther après l'avoir lavé et séché; il fond à 52 degrés.

Lorsqu'on ajoute au chlorure de l'ammoniaque alcoolique, il s'établit une violente réaction et, en chauffant au réfrigérant ascendant, on le transforme complétement en amide. Cette combinaison cristallise dans l'alcool et dans l'eau sous forme de prismes fusibles de 185 à 186 degrés.

Le sel d'ammonium cristallise en prismes incolores. Il est probable que l'acide disulfotoluolique ainsi préparé est identique à celui de Blemstrand, désigné par cet auteur comme acide α-disulfotoluolique et dont le sel de potassium donne l'α-isorcine. En réalité, les auteurs ont obtenu, par la fusion avec la potasse, de l'acide salicylique et une substance se rapprochant de l'α-isorcine.

Ils continuent leurs recherches sur les acides disulfotoluoliques.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 542 et suiv.)

L'ANALYSE DE LA GRAISSE DU BEURRE

CONSIDÉRÉE SURTOUT AU POINT DE VUE DE LA DÉCOUVERTE ET DU DOSAGE DES GRAISSES ÉTRANGÈRES

Par M. Otto Hehner (1),
Chimiste public pour l'île de Wight.

M. Otto Hehner commence par faire connaître les circonstances dans lesquelles il a été amené, avec M. Angell, à entreprendre ce travail. Sans nous arrêter à cette première partie, nous reproduirons par la traduction les résultats les plus intéressants de ce Mémoire.

« La bibliographie chimique ne nous fournissait que très-peu de points de repère, pouvant servir à l'élaboration de la méthode dont il s'agit. On n'a publié, ce me semble, qu'une analyse de la graisse du beurre, il y a déjà plusieurs années. Cette analyse a été faite par Bromeis qui indique la composition suivante :

Margarine..........................	68
Butyroléine.........................	30
Butyrine, caprine et caproïne..........	2
	100

« Des observateurs qui sont venus plus tard ont prouvé que l'acide margarique de Bromeis n'est que de l'acide stéarique mélangé d'acides gras volatils, et que la butyroléine n'est que de la trioléine ordinaire : ce dernier point a été fixé surtout par les travaux de Gottlieb. Les

(1) D'après le journal *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1876, 16e année, 2e fascicule.

2 pour 100 de butyrine, de caprine et de caproïne, comptés comme butyrine, ne correspondraient qu'à 1.74 pour cent d'hydrate butyrique $C^4H^8O^2$. Or, c'est précisément la présence de ces acides gras volatils qui constitue la différence entre la graisse du beurre et toutes les autres graisses animales. Il a donc paru de prime abord impossible de tirer parti de cette petite quantité, 1.74 pour 100, pour trouver une méthode permettant de distinguer le beurre des graisses étrangères. Pour le découvrir et le doser, lorsqu'il est mélangé à ces graines, la difficulté semblait encore plus grande. C'est sans doute pour cela que personne, à ma connaissance, n'a, depuis Bromeis, essayé de doser les acides gras volatils dans la graisse du beurre.

« On a fondé de nombreuses méthodes sur les propriétés physiques de la graisse du beurre, telles que la solubilité dans l'alcool, l'éther et l'essence de pétrole, le point de fusion, etc. Toutes ces méthodes ont échoué à cet écueil. Il est facile de constituer, par mélange de graisses liquides et de graisses solides, des produits dont l'aspect et les propriétés physiques rappellent le beurre à tous égards. Au contraire, plus d'un beurre authentique a été regardé comme falsifié, parce que son odeur et son apparence semblaient indiquer la présence du suif. Tous les beurres, sans exception, même les meilleurs, après une longue exposition à l'air, développent une forte odeur de suif, et deviennent d'un blanc éclatant comme cette substance.

« Il serait extraordinairement intéressant de posséder une analyse exacte de la graisse du beurre, surtout en ce qui concerne l'acide stéarique, l'acide palmitique et l'acide oléique; mais cette analyse doit être regardée presque comme impossible, vu la grande difficulté de séparer des corps de structure si complexe. Même si les proportions de ces corps étaient connues, il serait, comme on l'a dit, facile de préparer des mélanges de même composition et ne contenant pas une trace de beurre. La seule méthode chimique qui puisse par conséquent conduire au but devait être basée sur le dosage direct ou indirect des acides gras volatils, car la présence de ces acides distingue seule la graisse du beurre des autres mélanges qui s'en rapprochent tant, et que nous connaissons sous le nom de *graisses animales*.

« Le premier et peut-être le plus important résultat de nos recherches, le voici : *la quantité des acides gras volatils de la graisse du beurre est beaucoup plus considérable que celle indiquée par Bromeis*. Nous avons reconnu qu'elle est environ le quadruple de celle annoncée par ce chimiste.

« Le deuxième résultat et le plus important pratiquement, c'est que *la quantité des acides gras volatils de la graisse du beurre est très-constante* et à peu près indépendante de la variété des vaches qui fournissent le lait, de la nourriture, de la saison et du mode de préparation. Nous ne voulons évidemment pas dire que les acides soient toujours contenus, en même proportion dans le beurre, mais qu'ils varient dans certaines limites assez rapprochées, et que, dans le beurre pur, ils restent toujours en deçà d'un certain minimum.

« Nous avons constaté, en outre, que l'âge du beurre, frais ou rance, ou décomposé au point de ressembler tout à fait à du suif, n'exerce pratiquement aucune influence sur le résultat de l'analyse. Les échantillons à examiner étant souvent très-décomposés lorsqu'ils parviennent entre les mains du chimiste, on doit estimer que ce résultat possède une grande importance pratique.

« Nous avons été conduits à ces résultats par une série de méthodes dont quelques-unes incomplètes ont été, au cours des essais, remplacées par des procédés meilleurs. Ces méthodes présentent assez d'intérêt pour être traitées brièvement ici.

« Pour obtenir la graisse du beurre à l'état pur, faire fondre le beurre au bain-marie, laisser autant que possible déposer les impuretés qui sont de 15 pour 100 en moyenne, savoir : l'eau, le sel et la caséine, et verser avec précaution la graisse fondue, généralement très-trouble, sur un filtre sec placé dans un entonnoir chaud. Un double entonnoir, semblable à ceux dont on se sert pour l'épuisement par l'eau chaude, rend ici de bons services; on peut aussi placer l'entonnoir avec le léger gobelet de verre tout petit, disposé au-dessous de lui dans une petite étuve du bain-marie. De la sorte, on obtient une huile jaune, parfaitement claire, qui, desséchée au bain-marie, ne diminue pas de poids et est aussi exempte d'humidité. On doit procéder avec précaution pour ne pas verser sur le filtre la solution

saline aqueuse, tombée au fond du beurre fondu, car les goutelettes d'eau passent facilement dans la liqueur filtrée.

« On a pesé 3 grammes de la graisse de beurre solidifiée, et on les a saponifiés dans une bouteille à chauffer (*Kochflasche*), au bain de sable, dans une forte lessive aqueuse de potasse, opération qui ne s'accomplit pas tout uniment, car le liquide éprouve des soubresauts persistants et souvent brise la bouteille en morceaux. A la fin cependant, on a obtenu une solution jaune de savon parfaitement claire ; cette solution a été décomposée par l'acide sulfurique étendu, et les acides gras volatils ont été séparés par distillation du liquide acide avec acides gras insolubles surnageant. Ici également des soubresauts violents ont contrarié l'expérience; mais lorsque les acides gras fondus, ayant été convenablement lavés avec de l'eau bouillante, ont été enlevés, la distillation s'est opérée facilement. On a déterminé, au moyen de la lessive de soude normale la quantité d'acide contenue dans le liquide distillé. De cette manière, on a séparé par distillation

6.52 6.146 7.480 5.094 4.796 7.452 7.259 et 6.026

pour 100 d'acides volatils, et on les a introduits dans le calcul à titre d'acide butyrique. Toutefois on n'a pas obtenu de résultats constants (les nombres 4-7, par exemple, ont été fournis par le même échantillon de graisse de beurre), car la quantité d'acide du liquide distillé, qui d'abord sentait fortement l'acide butyrique, était encore très-considérable, même lorsque le liquide se trouvait à un degré de concentration tel, que la glycérine commençait à se transformer en acroléine, reconnaissable à ses vapeurs piquantes.

« On ne pouvait donc obtenir, par dosage direct, au moyen de la distillation, le résultat cherché, bien qu'il parût suffisamment établi que la teneur en acides volatils était bien supérieure à celle indiquée par Bromeis. Ayant prouvé par de nombreux essais que le point de fusion du beurre n'oscillait que sur l'étendue de deux degrés, nous étions convaincus que la composition du beurre était beaucoup plus constante qu'il ne semblait d'après les nombres ci-dessus.

« Une méthode de dosage indirecte nous a conduits à la solution cherchée.

« On le sait, toutes les graisses animales, à l'exception du beurre, sont constituées par des mélanges de tristéarine, de tripalmitine et de trioléine. Or, les équivalents de ces glycérides, ainsi que des acides correspondants, sont très-élevés, et ne diffèrent que peu les uns des autres. On pouvait donc supposer que les trois glycérides fourniraient à peu près la même proportion d'acide. C'est ainsi que le calcul indique 95.73 pour la quantité d'acide stéarique correspondant à 100 parties de tristéarine, 95.28 pour la quantité d'acide palmitique correspondant à 100 parties de palmitine, et pour l'acide oléique 95.70 pour 100. Or, toutes les graisses, sauf le beurre, sont des mélanges de ces trois glycérides; par conséquent, saponifiées et décomposées par l'acide sulfurique, elles doivent fournir une quantité d'acides gras comprise entre 95.28 et 95.73 pour 100. Comme ordinairement la stéarine et l'oléine prédominent, on peut considérer 95.5 comme un nombre théorique moyen. En réalité, la graisse de porc, celle de mouton et d'autres graisses semblables nous ont toujours fourni des quantités voisines de ce nombre à 0.1 pour 100 près.

« Or, la graisse du beurre fournit aussi, à côté des acides insolubles, une quantité considérable d'acides volatils, je peux dire aussi d'acides solubles, car tous ces acides volatils sont aussi solubles dans l'eau; il faut donc nécessairement que la quantité des acides insolubles diminue en proportion de celle des acides solubles. Il y avait donc lieu de prévoir que la graisse de beurre ne donnerait pas 95.5 pour 100 d'acides gras insolubles, mais un nombre beaucoup plus faible.

« Dans 12 dosages exécutés avec différents échantillons de beurre, nous avons trouvé que la graisse de beurre fournit 85.85 pour 100 d'acides gras insolubles; les résultats ont varié de 85.4 à 86.2 pour 100. Ici donc était indiquée la voie par laquelle des mélanges de graisses étrangères avec le beurre pouvaient être découverts et même dosés avec une grande certitude. Nous nous sommes donc décidés à prendre pour point de départ les acides *insolubles*, au lieu des acides gras volatils que l'on ne pouvait doser avec certitude.

« Les nombres mentionnés plus haut, variant de 85.4 à 86.2 pour 100, avaient été obtenus

par saponification de 3 grammes environ de graisse de beurre (quantité pesée) avec une solution aqueuse de lessive de soude. Mais, comme la saponification dans une bouteille à chauffer ne s'opérait que très-difficilement, nous étions forcés d'opérer dans une capsule à évaporer, et même alors, en remuant constamment avec une baguette de verre, tandis que le liquide était maintenu presque au point d'ébullition, il fallait généralement de deux à quatre heures pour obtenir une solution claire. Il est évident que de cette façon, même en opérant très-soigneusement, il est difficile d'éviter une perte, et l'on ne doit donc pas s'étonner que nos nombres aient été reconnus trop faibles, aussitôt que l'on a eu employé la méthode de saponification, plus rapide et meilleure, proposée par le docteur G. Turner. Au lieu de la lessive aqueuse de soude, nous avons employé comme agent de saponification, conformément à la proposition de Turner, une solution de soude ou de potasse dans l'alcool concentré. Cette solution dissout facilement à chaud la graisse du beurre, et la saponification se produit presque instantanément. De perte, il n'y en a pas à craindre, car la chaleur du bain-marie suffit complétement pour que l'opération soit terminée en quelques minutes. Aux nombreux chimistes qui ont reconnu dans le dosage des acides gras insolubles le procédé le plus certain pour distinguer le beurre des autres graisses animales, ce procédé, que nous allons décrire en détail, a fourni des nombres variant tous entre 86.5 à 87.5 pour 100. Mais, comme dans certains cas, les acides gras s'élèvent jusqu'à 88 pour 100, on n'est pas autorisé à regarder comme falsifié un beurre qui fournit 88 pour 100 au moins; mais si les acides gras dépassent ce nombre, on doit considérer la falsification comme démontrée, et baser sur le nombre 87.5 le calcul de la quantité de graisse étrangère. Une graisse qui fournit 91 pour 100 d'acides gras insolubles contient, par conséquent, 43.3 pour 100 de graisse étrangère, car $95.5 - 87.5 = 8$, et $91 - 87.5 = 3.5$. Par suite $\frac{8}{3.5} = \frac{100}{x}$ Pour calculer la quantité de graisse étrangère, il faut donc retrancher 87.5 du nombre de centièmes trouvé, multiplier par 100 et diviser par 8. Le beurre n'est jamais mélangé avec quelques centièmes seulement de graisse étrangère, mais avec au moins un tiers et souvent davantage; aussi n'est-on pas exposé au danger de déclarer falsifié un beurre exceptionnellement riche. Ne jamais oublier qu'aucun produit animal n'est absolument constant et invariable dans sa composition. S'il se présente jamais un cas douteux, on décidera en faveur du vendeur. En suivant ces régles, on a toujours évité ici, en Angleterre, les contestations entre l'analyste public et les marchands.

« Passons maintenant à la description minutieuse de la méthode. Il faut observer soigneusement les détails, si l'on veut être certain d'obtenir de bons et utiles résultats.

« On pèse le petit gobelet de verre contenant la graisse de beurre pure, puis, au moyen d'une baguette de verre, on retire environ 3 ou 4 grammes que l'on porte dans une capsule d'évaporation mesurant 5 pouces de diamètre; on introduit également dans la capsule la baguette de verre avec la graisse qui y adhère; on pèse de nouveau le petit gobelet de verre, et l'on détermine ainsi exactement la quantité de graisse de beurre employée. On ajoute alors à la graisse 50 centimètres cubes d'alcool et un petit morceau de potasse caustique pure pesant de 1 à 2 grammes. On chauffe modérément l'alcool au bain-marie. La graisse de beurre, surtout quand on remue, se dissout facilement en un liquide clair, jaune, et l'on perçoit une forte odeur d'éther butyrique. On chauffe environ cinq minutes, et l'on ajoute goutte à goutte de l'eau distillée. S'il se produit un trouble provenant de graisse non décomposée qui se sépare, on chauffe un peu plus longtemps jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'eau ne cause plus le moindre trouble dans le liquide. La saponification est alors terminée. Si, par une addition inconsidérée d'eau, la graisse se séparait en gouttes oléagineuses, difficilement solubles dans l'alcool maintenant trop étendu, il faudrait, ou évaporer à siccité et dissoudre par une nouvelle addition d'alcool, ou, mieux, recommencer complétement l'essai avec une nouvelle quantité de beurre. Si l'on a soin d'étendre d'eau avec un peu de précaution, il sera rare que de la graisse se sépare ainsi définitivement.

« On évapore au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, la solution claire de savon pour chasser l'alcool, puis on dissout le résidu dans environ 100-150 centimètres cubes d'eau. Au liquide clair on ajoute, pour décomposer le savon, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide

sulfurique étendu, jusqu'à réaction fortement acide. Les acides gras insolubles se séparent ainsi sous forme d'une masse caséeuse dont la plus grande partie monte rapidement à la surface. On continue à chauffer pendant une demi-heure, jusqu'à ce que les acides gras se soient fondus en une huile claire, et que le liquide acide aqueux se soit presque complètement éclairci.

« Pendant ce temps on a desséché au bain-marie un filtre de quatre à cinq pouces de diamètre, fait de papier suédois très-épais. Le papier à filtre doit être de la meilleure qualité et assez épais pour que même l'eau chaude ne le traverse que goutte à goutte. Le papier à filtre ordinaire laisse facilement passer trouble le liquide à filtrer. On pèse un petit gobelet de verre, en outre un tube à filtre, et troisièment un tube à filtre plus le filtre. On obtient ainsi le poids du filtre, plus celui du petit gobelet de verre.

« Le tube pesé est placé dans un entonnoir convenablement humecté et à demi rempli d'eau; puis on verse de la capsule le liquide aqueux et la graisse fondue, et on lave la capsule et la baguette de verre avec de l'eau tout à fait bouillante. Il n'est aucunement difficile de verser toute la graisse sur le filtre, de sorte que la capsule ne paraît plus le moins du monde graisseuse. Pour avoir la conscience tranquille, on peut laver cette capsule à l'éther, et ajouter ensuite aux acides gras le liquide ainsi obtenu. D'ordinaire, toutefois, la quantité de graisse extraite par l'éther comporte moins de 1 milligramme.

« Quand on filtre l'huile, opération qui paraîtra à plus d'un chimiste dangereuse, on n'a pas à redouter de perte si la qualité du papier à filtre est excellente. Le liquide filtré est entièrement clair, et même au microscope on ne reconnaît pas de globules de graisse. On peut aussi laisser égoutter le filtre à sec, et cependant le liquide oléagineux ne pénètre pas à travers le papier humide.

« On dessèche deux heures durant et l'on pèse; au bout de deux autres heures et demie, on pèse encore une fois. Généralement, entre les deux pesées, le poids n'a pas diminué de plus d'un milligramme. On doit considérer que l'on n'a pas affaire à un corps minéral, mais à une graisse qui s'oxyde avec une facilité relative; on ne peut attendre une complète constance de poids. Cependant le changement n'est pas très-important, et il est certainement indifférent pour la pratique. »

L'auteur, pour prouver ses assertions, cite ici des détails analytiques que nous laissons de côté, renvoyant le lecteur au Mémoire original.

« Comme on l'a déjà mentionné, continue M. Hehner, toutes les graisses, sauf la graisse de beurre, traitées par le procédé qui a été précédemment décrit, fournissent des nombres qui se rapprochent beaucoup de la quantité théorique 95.5 pour 100.

« Quant à la graisse de beurre, elle fournit généralement des nombres entre 86.5 et 87.5 pour 100; cependant, comme on l'a déjà dit, les acides gras s'élèvent rarement jusqu'à 88 pour 100.

« On devait s'attendre à ce que le mode d'alimentation des vaches eût une grande influence sur ces résultats. Pour décider ce point important, le docteur Turner a longtemps alimenté une vache avec des tourteaux oléagineux, en vue de porter les acides gras à leur maximum; mais, fait singulier! le beurre ainsi produit n'en contenait que 86.3 pour 100, quantité extraordinairement petite.

« On voit qu'à un tel beurre, contenant une proportion inférieure d'acides gras, on pourrait mélanger une quantité considérable de graisse étrangère pour le porter à la limite supérieure 88, et l'analyse chimique ne pourrait faire savoir si ce beurre est falsifié ou non. On remarque, en outre, qu'une addition de quelques centièmes seulement de graisse étrangère à un beurre moyen ne peut être découverte. Cependant ces circonstances ne rétrécissent pas l'applicabilité pratique de la méthode, le beurre ne pouvant être mélangé sur une petite échelle avec des graisses étrangères, car il est extraordinairement difficile d'obtenir des masses homogènes n'ayant pas absolument perdu l'aspect du beurre. On ne peut falsifier le beurre qu'en grand, et, en réalité, on n'observe jamais que de petits propriétaires mettent en vente des beurres falsifiés. Ces produits douteux, décorés des noms de *beurre cuit*, de *butyrine*, d'*oléo-margarine* et autres succédanés dont peu importent les noms, ne sortent que des fabriques; mais lorsqu'ils ont passé par deux ou trois intermédiaires, ils ont perdu leur

ancien nom pour prendre celui de *beurre* qui a meilleur renom. Les mélanges de ce genre se composent, pour la plus grande partie, de graisses étrangères; le beurre en forme la minime partie, et jamais il ne peut y avoir de difficultés au sujet des acides gras qu'ils renferment. Le mélange est incontestable.

« Si, dans quelques cas, on venait à laisser passer inaperçu un faible mélange, l'erreur serait toujours au profit du vendeur, et, en aucune circonstance, on ne peut punir à tort. »

Les extraits qui précèdent suffisent pour l'exposition du but de la méthode, des difficultés vaincues et du mode opératoi.re La composition du beurre soulève diverses questions scientifique. M. Hehner les a indiquées à la fin de son Mémoire.

CHARBON ET SEPTICÉMIE

Par MM. Pasteur et Joubert.

MÉMOIRE LU A L'ACADÉMIE DES SCIENCES, LE 16 JUILLET, ET A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE, LE 17 JUILLET 1877

Les expériences dont j'ai rendu compte à l'Académie des sciences en mon nom et au nom de M. Joubert, le 30 avril dernier, ont démontré sans réplique qu'il existe un organisme microscopique, cause unique de la terrible maladie qu'on désigne sous le nom de *charbon* : c'est la bactéridie, aperçue pour la première fois par le docteur Davaine en 1850 (1).

Le travail le plus récent sur l'étiologie de la maladie charbonneuse est dû à M. Paul Bert. Ses expériences l'avaient conduit à mettre en doute le rôle que le docteur Davaine et beaucoup d'autres, sans cesse combattus, il est vrai, par de non moins habiles observateurs, avaient attribué à l'organisme dont je parle.

Toutes ces contestations avaient leur raison d'être, parce que personne, suivant nous, n'avait apporté de preuves décisives dans le débat. Le docteur Davaine, qui avait le plus approché du but, avait donné lui-même des armes à la contradiction par ses études si remarquables sur la septicémie. On sait en effet que, prenant pour point de départ certains faits découverts par MM. Coze et Feltz, et qui font le plus grand honneur à ces physiologistes, faits relatifs à l'augmentation de la virulence de la putréfaction, en passant, si l'on peut ainsi dire, dans l'économie d'un animal vivant, Davaine nous a appris que des fractions de goutte infinitésimales d'un sang virulent peuvent donner la mort. Pour éloigner toute hypothèse de l'existence simultanée d'une matière virulente associée à la bactéridie dans le sang charbonneux, il fallait donc, par des cultures cent fois répétées de la bactéridie, purifier celle-ci à tel point qu'il devînt impossible de supposer qu'elle eût conservé quoi que ce soit de la goutte de sang microscopique qui avait servi de point de départ aux cultures, et, appliquant en dernier lieu une filtration parfaite à la bactéridie née dans un liquide d'une limpidité irréprochable, il fallait montrer que le liquide filtré, débarrassé de la bactéridie, était absolument inoffensif. C'est cet ensemble de preuves que notre Note du 30 avril a fait connaître.

Je dois ajouter à l'honneur de M. Paul Bert qu'il s'empressa de venir prendre connaissance de nos expériences et que, après les avoir reproduites, il en a reconnu l'exactitude devant la Société de biologie, qui avait reçu ses premières communications. Voici comment il s'exprime :

« M. Pasteur ayant bien voulu me donner quelques gouttes de cette urine où il cultive des bactéridies, j'inoculai un cochon d'Inde qui mourut trente heures après, son sang fourmillant de bactéridies. Or, ce sang, dont la virulence était extrême, comme le prouvèrent d'autres inoculations, perdit complétement toute vertu, soit après un séjour d'une semaine dans l'oxygène comprimé, soit après l'action de l'alcool concentré.

---

(1) M. Pasteur retrace ici de vive voix l'historique de la découverte de la bactéridie, et il en reporte tout l'honneur à un des membres de l'Académie, M. le docteur Davaine. Les travaux allemands et français sont tous postérieurs à 1850.

« C'étaient donc bien, dans ce sang, les bactéridies qui occasionnaient la mort. » (Société de biologie, séance du 23 juin.)

Tout à l'heure je dirai comment la sagacité de l'éminent physiologiste, à qui l'Institut décernait naguère le grand prix biennal, fut mise en défaut par la confusion des connaissances vétérinaires actuelles sur les maladies charbonneuses.

En résumé, le charbon doit être appelé aujourd'hui *la maladie de la bactéridie* comme la trichinose est *la maladie de la trichine*, comme la gale est *la maladie de l'acarus* qui lui est propre, avec cette circonstance toutefois que dans le charbon le parasite, pour être aperçu, exige l'emploi du microscope et de forts grossissements. C'est la première maladie parasitaire connue de cette sorte, et à ce titre elle a une importance exceptionnelle. C'est cette maladie où, entre autres symptômes, la rate augmente de volume, devient noire et diffluente sous la moindre pression, où les globules du sang se montrent en amas agglutinatifs, et qui, à peine les premiers symptômes extérieurs du mal commencés, amène le plus souvent une terminaison fatale dans l'intervalle de quelques heures, enfin, dans laquelle, au moment de la mort, le sang, dans toutes les parties du corps, est rempli de petits filaments d'une grande ténuité et immobiles.

Les propriétés physiologiques de la bactéridie charbonneuse sont fort dignes d'attention. Dans ma lecture du 30 avril, j'ai rappelé que j'avais décrit autrefois un mode de génération des vibrions, qui avait passé inaperçu et dont l'importance physiologique grandit chaque jour. Il consiste essentiellement dans une formation de corpuscules que l'on peut appeler *kystes*, *spores* ou *conidies*, suivant le point de vue où l'on se place pour la classification du genre vibrionien. Je me servirai volontiers de l'expression de *corpuscules brillants*, qui rappelle un caractère fréquent dans ces sortes de germes et qui frappe l'attention de l'observateur, ou celle de *corpuscules-germes* qui rappelle leur fonction physiologique.

Depuis que j'ai signalé ce mode de reproduction des différentes espèces de vibrions, on l'a retrouvé dans toute la série des espèces de ces êtres microscopiques, et le docteur Koch l'a mis en évidence le premier pour la bactéridie charbonneuse. Les vibrions, les bactéries, les bactéridies, peuvent donc revêtir deux aspects essentiellement distincts : ils sont en fils translucides déliés, de longueurs variables, se multipliant rapidement par scissiparité, ou bien on les trouve en amas de petits corpuscules brillants formés spontanément dans la longueur des articles filiformes, qui se séparent ensuite et constituent alors des amas de points paraissant inertes, mais d'où peuvent sortir, en réalité, d'innombrables légions d'individus filiformes, se reproduisant de nouveau par scissiparité, jusqu'à ce qu'ils se résorbent à leur tour en corpuscules-germes.

La résistance des êtres dont nous parlons aux causes diverses de leur destruction est essentiellement différente, suivant qu'on les considère dans leur forme de filaments ou dans celle de corpuscules. La dessiccation et une élévation de température, même faible, bien inférieure à 100 degrés, font périr les filaments. Les corpuscules-germes, au contraire, résistent souvent à la température de 100 degrés. Nous avons même reconnu que les germes des bactéries des eaux communes supportent à l'état sec des températures de 120 et 130° centigrades; aussi est-ce sous la forme de ces corpuscules que les diverses espèces de bactéries et de vibrions se trouvent disséminées dans les poussières à la surface de tous les objets de la nature, toujours prêtes pour la reproduction. C'est encore sous cette forme qu'on les rencontre dans les eaux communes, d'où l'on peut les extraire par un procédé fort simple, qui consiste à abandonner une eau commune quelconque à une température constante, pendant quelques jours. En raison de leur poids spécifique plus grand que celui de l'eau, les corpuscules dont il s'agit se rassemblent au fond des vases, et d'une façon si sûre que, si l'on vient à semer simultanément dans un milieu approprié l'eau des couches supérieures et celle des couches profondes, le liquide nutritif reste absolument stérile dans le premier cas, tandis que dans le second les bactéries y pullulent. Pour ces expériences, nous avons eu recours à la température tout à fait invariable des caves de l'Observatoire, que notre illustre confrère M. Le Verrier a mises obligeamment à notre disposition.

Ce mode de séparation des germes de la famille des vibrioniens s'applique avec une grande précision à la bactéridie charbonneuse.

Il était très-intéressant de comparer la résistance à la mort de cet organisme dans son double mode d'existence, sous sa forme de filaments pleins, déliés, de longueurs variables et à l'état de corpuscules brillants.

Dans l'animal charbonneux, au moment de la mort, la bactéridie est exclusivement formée de filaments articulés sans le moindre corpuscule-germe. Au contraire, une culture dans l'urine donne, après un repos de quelques jours, une grande abondance de corpuscules brillants associés ou non à des bactéridies filiformes. Si l'on précipite par l'alcool le sang charneux et qu'on fasse dessécher rapidement le précipité qui enferme dans ses mailles toutes les bactéridies, celles-ci, sans exception, deviennent absolument inertes. La même opération, appliquée aux corpuscules-germes de la bactéridie, conserve à ces derniers leur forme, leur aspect et leur puissance d'inoculation ultérieure ou leur faculté de développement dans l'urine neutre. On démontre ainsi qu'ils n'ont rien perdu de leur vitalité propre et de leur terrible action sur l'économie.

M. Paul Bert, dans ses beaux travaux sur l'emploi de l'oxygène à haute tension comme procédé d'investigation physiologique, a reconnu que l'oxygène comprimé détermine rapidement la mort chez tous les êtres vivants. Appliquons cette méthode à la bactéridie charbonneuse d'une part et, de l'autre, à ses corpuscules-germes : l'expérience démontre que la bactéridie périt facilement au contact de l'oxygène comprimé à 10 ou 12 atmosphères; mais nous avons pu maintenir les corpuscules-germes pendant vingt et un jours à 10 atmosphères d'oxygène pur, sans leur faire perdre leur faculté de reproduction. La compression appliquée à du sang charbonneux peut donc donner lieu à deux résultats en apparence tout à fait contradictoires. Si le sang ne renferme que des bactéridies pleines, il perd toute virulence; s'il contient des bactéridies à points brillants, il est aussi dangereux après qu'avant la compression.

Poursuivons l'étude des propriétés physiologiques de la bactéridie. La bactéridie absorbe pendant sa vie l'oxygène de l'air, et jusqu'aux dernières portions, en dégageant un volume de gaz carbonique sensiblement supérieur. J'ai démontré antérieurement qu'il existait des êtres pouvant vivre, se multiplier et reconstituer leurs germes absolument hors du contact de l'air, c'est-à-dire sans gaz oxygène libre. Ces êtres, qui sont les ferments par excellence, empruntent l'oxygène des matériaux dont leur corps est formé à des substances oxygénées toutes faites. La bactéridie charbonneuse n'est point un être de cette nature. Pour vivre et pour se reproduire, elle a besoin d'oxygène à l'état libre; c'est donc un être aérobie qui n'agit pas à la manière des ferments proprement dits. Tout liquide renfermant les éléments essentiels de la nutrition des moisissures, des bactéries, des vibrions, etc., est propre à son développement, s'il est aéré. Lorsque l'oxygène a disparu, tout développement de l'organisme s'arrête. Bien plus, ses filaments finissent par se résorber en très-fines granulations amorphes tout à fait inoffensives. Il résulte de ces diverses circonstances que si la bactéridie réussit à pénétrer dans le sang et à s'y multiplier, très-promptement elle provoque l'asphyxie en enlevant aux globules l'oxygène nécessaire à l'hématose. De là cette couleur noire du sang et des viscères au moment de la mort, qui est un des caractères de la maladie charbonneuse (1).

Mais d'où provient cet autre caractère de l'état agglutinatif des globules du sang signalé par tous les observateurs? C'est encore la bactéridie qui le détermine. Dans ma communi-

---

(1) Lorsque M. Pasteur concevait cette idée du rôle pathogénique des bactéridies, il ignorait sans aucun doute que déjà elle avait cours dans la science. On la trouve, en effet, très-explicitement formulée dans le passage suivant de l'article *Charbon* de la deuxième édition du Dictionnaire d'Hurtrel d'Arboval, par M. Zundel :

« La nature parasitaire du charbon, indépendamment des faits expérimentaux et anatomo-pathologiques, se prouve surtout par ce fait, que les phénomènes cliniques et anatomiques qui caractérisent le charbon de nos animaux, surtout dans les formes apoplectiques et aiguës, *s'expliquent par les propriétés physiologiques et les effets des bactéries. L'effet des bactéries du charbon, dans le corps animal vivant, consiste essentiellement dans la grande affinité de ces organismes pour l'oxygène qui alors est absorbé très-avidement et en très-grande quantité, et est complétement enlevé aux globules sanguins rouges.* Par suite de cet effet qui, à cause de l'extrême abondance des parasites, est considérable, il y a bientôt manque d'oxygène et surabon-

cation du 30 avril, j'ai dit que nous avions trouvé un mode de filtration (il consiste dans l'emploi du plâtre et de l'aspiration par le vide) qui est si sûr, que du sang charbonneux rempli de bactéridies n'en contient plus une seule après qu'il a été filtré, ni germes quelconques, ce dont on a la preuve par cette double circonstance que le sang devient imputrescible au contact de l'air pur, et que, ensemencé dans un liquide propre à la nutrition des bactéridies, celles-ci n'apparaissent en aucune façon. Aussi ce sang filtré peut être injecté impunément dans le corps sans produire le charbon ni le moindre désordre local. Mais ce sang charbonneux filtré, mis en contact avec du sang frais et sain, rend aussitôt les globules agglutinatifs, autant et plus qu'ils le sont dans la maladie charbonneuse, peut-être par la présence d'une *diastase* que les bactéridies ont formée.

Malgré la rapidité avec laquelle on voit la bactéridie pulluler dans la maladie charbonneuse, on aurait tort de croire que le sang normal est très-propre à la nutrition de ce parasite. Je m'explique sur cette apparente contradiction : Chez les êtres inférieurs plus encore que dans les grandes espèces animales et végétales, la vie empêche la vie. Un liquide envahi par un ferment organisé ou par un être aérobie permet difficilement la multiplication d'un autre organisme inférieur, alors même que ce liquide, considéré dans son état de pureté, est propre à la nutrition de ce dernier. Or, il faut considérer que le sang vivant, c'est-à-dire en pleine circulation, est rempli d'une multitude infinie de globules qui ont besoin, pour vivre et pour accomplir leur fonction physiologique, de gaz oxygène libre; on peut dire que les globules du sang sont des êtres aérobies par excellence. Lors donc que la bactéridie charbonneuse pénètre dans un sang normal, elle y rencontre un nombre immense d'individualités organiques prêtes à ce qu'on appelle quelquefois, dans un langage imagé, *la lutte pour la vie*, prêtes, en d'autres termes, à s'emparer pour elles-mêmes de l'oxygène nécessaire à l'existence des bactéridies. C'est, à notre avis, la seule explication rationnelle des faits suivants. Les oiseaux, on le sait, ne contractent pas le charbon : vient-on à prendre du sang de poule sur l'animal vivant, ce sang hors du corps et mieux encore son sérum se montrent très-propres à la culture de la bactéridie. Dans l'intervalle de vingt-quatre heures, elle s'y multiplie considérablement; mais si la semence des bactéridies est portée dans la jugulaire même de la poule vivante, non-seulement elle ne s'y multiplie pas, mais le microscope est promptement impuissant à en signaler la présence.

Ce que je dis ici des globules du sang des oiseaux en circulation est vrai également dans une certaine mesure des globules du sang des animaux qui peuvent contracter le charbon. La bactéridie injectée dans la jugulaire d'un cochon d'Inde en pleine santé ne s'y développe que très-difficilement, et la mort n'arrive pas plus vite que par une inoculation sous-cutanée, tandis que, déposée dans le sang de cet animal, hors du corps, la bactéridie remplit le liquide en quelques heures.

Ces faits et ces vues préconçues nous ont conduits aux très-curieuses expériences suivantes :

L'urine, ai-je dit, neutre ou légèrement alcaline, est un excellent terrain de culture pour la bactéridie; que l'urine soit pure et la bactéridie pure, et dans l'intervalle de quelques heures, celle-ci est tellement multipliée, que les longs filaments qui la composent remplissent le liquide d'un feutrage d'aspect cotonneux; mais, si, au moment de déposer dans l'urine les bactéridies à titre de semence, on sème, en outre, un organisme aérobie, par exemple une

---

dance d'acide carbonique : de là les symptômes de dyspnée, de cyanose, les convulsions cloniques, la dilatation de la pupille, l'abaissement de la température et enfin l'asphyxie. De même aussi l'on trouve, à l'autopsie des animaux morts du charbon, toutes les altérations que produit l'empoisonnement par l'acide carbonique. Les formes subites du charbon se placent conséquemment sur la même ligne que la mort subite par l'empoisonnement à l'acide prussique. »

Si, comme cette citation en témoigne, les modifications éprouvées par le sang, dans la maladie charbonneuse, avaient déjà été considérées comme l'expression de l'absorption par les bactéridies de l'oxygène des globules, on peut dire que M. Pasteur, en concevant, de son côté, la même interprétation, apporte, par son assentiment, un appoint considérable en faveur de sa justesse.

(H. Bouley. *Recueil de médecine vétérinaire*, 15 août 1877, p. 806.)

des bactéries communes, la bactéridie charbonneuse ne se développe pas, ou très-peu, et elle périt entièrement après un temps plus ou moins long. Chose remarquable, ce même phénomène se passe dans le corps des animaux qui sont le plus aptes à contracter le charbon, et l'on arrive à ce résultat surprenant qu'on peut introduire à profusion dans un animal la bactéridie charbonneuse sans que celui-ci contracte le charbon : il suffit qu'au liquide qui tient en suspension la bactéridie on ait associé en même temps des bactéridies communes. Tous ces faits autorisent peut-être les plus grandes espérances au point de vue thérapeutique. Présentement ils suggèrent une explication physiologique du fait si remarquable que, parmi les espèces animales, il en est qui ne contractent jamais la maladie charbonneuse.

La lutte pour la vie entre l'organisme charbonneux et ses congénères, si manifeste dans les expériences que j'ai citées tout à l'heure, va jeter de nouvelles lumières sur le sujet qui nous occupe.

A peine le docteur Davaine avait-il annoncé à l'Académie, en 1863, que la bactéridie était constamment présente dans le sang charbonneux, que ses conclusions furent contredites par deux habiles professeurs du Val-de-Grâce, MM. Jaillard et Leplat. Ces messieurs avaient fait venir, en plein été, de l'établissement d'équarrissage de Sours, près de Chartres, du sang charbonneux, et l'avaient inoculé à des lapins. Ceux-ci avaient péri rapidement, mais sans montrer de bactéridies. Néanmoins leur sang était devenu virulent, c'est-à-dire inoculable, sans présenter de bactéridies. MM. Jaillard et Leplat affirmèrent donc :

Que l'affection charbonneuse n'est pas une maladie parasitaire ;

Que la bactéridie est un épiphénomène de la maladie, et ne peut en être considérée comme la cause;

Que le *sang de rate* (nom du charbon quand il s'agit du mouton) est d'autant plus inoculable qu'il contient moins de bactéridies.

M. Davaine reprit les expériences de MM. Jaillard et Leplat, et en confirma l'exactitude matérielle, mais il leur donna une nouvelle interprétation en contestant formellement que la maladie virulente, décrite par MM. Jaillard et Leplat, fût le charbon. Pour lui les principaux symptômes étaient différents dans les deux maladies, et, comme c'était d'une vache que M. Rabourdin, directeur de l'établissement d'équarrissage de Sours, avait tiré le sang charbonneux envoyé par lui à MM. Jaillard et Leplat, M. Davaine appela du nom de *maladie de la vache* l'affection découverte par ces derniers, affection plus terrible même que le charbon, car les trois observateurs s'accordaient à reconnaître que l'inoculation du virus nouveau pouvait déterminer la mort beaucoup plus promptement que le charbon, dont les effets sont pourtant si rapides.

La discussion laissa le doute dans les esprits : les uns crurent, avec MM. Jaillard et Leplat, que la présence des bactéridies n'était pas constante dans l'affection charbonneuse, que la différence des symptômes signalés par Davaine tenait précisément à une simple complication amenée par la bactéridie considérée comme épiphénomène; les autres, qu'il existait réellement, comme le pensait M. Davaine, deux maladies distinctes, quoique voisines l'une de l'autre : le *charbon*, caractérisé par la présence des bactéridies, et la *maladie de la vache*, maladie virulente sans organismes microscopiques. Aussi les expressions de *charbon avec bactéridies*, et de *charbon sans bactéridies*, ont-elles été depuis lors fréquemment employées.

Enfin, et comme pour ajouter à l'incertitude déjà si grande de ces études, un habile vétérinaire de Paris, M. Signol, écrivit à l'Académie, à la date du 6 décembre 1875, qu'il suffisait de tuer, et mieux, d'asphyxier un animal sain pour que dans l'intervalle de seize heures au moins, pas avant, le sang de cet animal dans les veines profondes, et non dans les veines superficielles, devînt virulent avec présence des bactéridies immobiles et identiques, ajoute l'auteur, mais c'est là une erreur, aux bactéridies charbonneuses, quoique incapables de pulluler dans les animaux inoculés. M. Signol assure même que l'on retrouve dans le sang des animaux asphyxiés les caractères qui ont été décrits comme particuliers au sang charbonneux.

Nous pensons avoir dissipé toutes ces obscurités.

Résumons d'abord les principales connaissances que nous avons acquises dans le cours de cet exposé, y compris notre note du 30 avril :

I. — Le sang d'un animal en pleine santé ne renferme jamais d'organismes microscopiques ni leurs germes; il est imputrescible au contact de l'air pur, parce que la putréfaction est toujours due à des organismes microscopiques du genre vibrionien, et que, la génération spontanée étant hors de cause, les vibrioniens ne peuvent apparaître eux-mêmes.

II. — Le sang d'un animal charbonneux ne renferme pas d'autres organismes que la bactéridie, mais la bactéridie est un organisme exclusivement aérobie. A ce titre, il ne prend aucune part à la putréfaction : donc le sang charbonneux est imputrescible par lui-même. Dans le cadavre les choses se passent tout autrement : le sang charbonneux entre promptement en putréfaction parce que tout cadavre donne asile à des vibrions venant de l'extérieur, c'est-à-dire, dans l'espèce, du canal intestinal toujours rempli de vibrioniens de toutes sortes. Ceux-ci, dès que la vie normale des tissus ne les gêne plus, amènent une prompte désorganisation.

III. — La bactéridie disparaît au sein des liquides en présence du gaz carbonique. Pour le sang charbonneux *pur*, c'est-à-dire ne contenant que la bactéridie sans corpuscules-germes, cette disparition est absolue avec le temps. Du sang charbonneux, exposé au contact de l'acide carbonique, peut perdre toute vertu charbonneuse par le simple repos. C'est une erreur de croire que la putréfaction, en tant que putréfaction, détruit la virulence charbonneuse.

IV. — Le développement de la bactéridie ne peut avoir lieu ou n'a lieu que d'une manière très-pénible quand elle est en présence d'autres organismes microscopiques.

Tout ceci étant rappelé, transportons-nous dans un pays où le charbon est endémique : tel est le département d'Eure-et-Loir. Un animal tombe frappé du charbon. Si nous prélevons sans retard ou peu de temps après la mort une goutte de son sang, nous n'y trouverons que des bactéridies charbonneuses sans traces de vibrions de putréfaction. Suivons le cadavre : il est abandonné sur un fumier, sous un hangar ou dans une écurie jusqu'à ce que la voiture de l'équarrisseur passe. Elle passe tous les deux jours; on ne s'occupe donc pas du cadavre pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures. Dès lors le sang qui, au moment de la mort, n'était nullement putride, qui ne l'est pas encore dans les premières heures parce qu'il ne contient que la bactéridie charbonneuse, et qu'il faut du temps pour que les vibrions de la putréfaction se répandent depuis les intestins, à distance, à travers les tissus ou les capillaires; ce sang, dis-je, devient peu à peu putride, et cela en allant du centre vers la circonférence. A ce moment les bactéridies se trouvent associées à des vibrioniens de diverses sortes.

Dans tout ce résumé, rien n'est donné à l'imagination.

On comprend donc que lorsqu'un expérimentateur écrit à Chartres pour se procurer du sang charbonneux, le plus ordinairement à son insu et à l'insu de ses correspondants, il est exposé à recevoir un sang tout à la fois charbonneux et putride, un sang où la bactéridie est associée à d'autres organismes, notamment aux vibrions de la putréfaction. Notre expérimentateur examine le sang au microscope à l'arrivée. Il le trouve naturellement rempli d'organismes filiformes, mais où l'élément vibrion l'emporte souvent sur l'élément bactéridie, car la bactéridie, être purement aérobie, ne s'est pas développée du tout depuis la mort; — bien plus, elle a commencé sa résorption en granulations amorphes, — tandis que les vibrions de putréfaction, êtres anaérobies, comme je l'ai établi depuis longtemps, ont pullulé.

Le sang est inoculé; alors intervient l'influence des faits de notre proposition IV, c'est-à-dire le non-développement de la bactéridie charbonneuse quand elle est associée à d'autres organismes, aérobies ou anaérobies, peu importe, puisque les uns et les autres peuvent soustraire l'oxygène. Notre observateur est alors tout surpris de voir l'animal qu'il a inoculé périr sans la moindre apparence de bactéridies dans son sang, et, comme il a semé beaucoup de celles-ci, il conclut naturellement que la bactéridie n'est pas la cause du charbon, qu'elle peut l'accompagner, mais que la virulence charbonneuse reconnaît une autre cause, que la bactéridie n'est de la maladie qu'un épiphénomène.

Mais pourquoi la mort suit-elle l'inoculation du sang charbonneux et vibrionien, puisque la bactéridie ne peut se développer, et que le charbon ne saurait prendre naissance? C'est que le sang inoculé était putride, septicémique, pour employer une expression consacrée.

Telle est l'histoire véridique des faits observés par MM. Jaillard et Leplat, et plus récemment par M. Paul Bert. Tous ont été induits en erreur par cette circonstance que les vétérinaires auxquels ils se sont adressés leur ont envoyé des sangs charbonneux putrides. Et d'autre part il n'y a pas, comme le pensait Davaine, de maladie virulente de la vache. Le travail de MM. Jaillard et Leplat doit être rangé à côté de ceux de Gaspard et Magendie, de ceux de Coze et Feltz, et des observations plus récentes et plus parfaites du docteur Davaine sur la virulence possible des matières putrides.

Il nous reste de nouvelles difficultés à écarter. M. Paul Bert a été beaucoup plus avant que MM. Jaillard et Leplat dans l'étude du sang charbonneux complexe qui lui avait été adressé de l'École d'Alfort. Non content de l'inoculer et d'y constater une source de virulence sans bactéridies, ainsi qu'il était advenu pour MM. Jaillard et Leplat, M. Paul Bert l'a soumis à la compression dans l'oxygène, et le sang garda sa virulence, car plusieurs inoculations successives furent toutes suivies de mort. Or, les virus sont caractérisés dans l'état actuel de la science par l'absence d'organismes figurés microscopiques. La conservation de la virulence à la suite de la compression devait conduire M. Paul Bert à admettre la virulence propre sans organismes.

Toutefois, rappelons qu'il y a un instant nous avons été conduits à restreindre la remarquable loi physiologique découverte par M. Bert. Vraie pour les vibrioniens filiformes, elle a cessé de l'être, au moins entre certaines limites, et pour l'un d'eux, la bactéridie, après qu'elle fut transformée en corpuscules germes. Nous avons vu la bactéridie charbonneuse périr intégralement quand elle n'est que bactéridie filiforme, capable, au contraire, de se reproduire facilement à la suite d'une compression énergique de dix atmosphères, prolongée pendant vingt et un jours quand elle contient des corpuscules brillants. Ne se pourrait-il pas dès lors que ce qu'on considère comme le virus septicémique fût également un être organisé microscopique pouvant se transformer en corpuscules brillants que ne détruirait pas l'oxygène à haute tension? Comment s'arrêter cependant à une telle hypothèse puisque le sang septicémique, cent fois examiné, n'a pas montré d'organismes microscopiques? Je parle ici du véritable virus septique, de celui de Davaine, de celui qui tue à des doses infinitésimales, et non de celui des liquides putrides proprement dits, souvent peu dangereux, quoique très-chargés de vibrioniens.

Plaçons-nous dans les conditions de MM. Jaillard et Leplat, mais avec pleine connaissance de cause. Je me suis rendu le 13 juin à l'établissement d'équarrissage de Sours, en compagnie de M. Boutet, vétérinaire à Chartres. Le chef de l'établissement, M. Rabourdin, était prévenu et avait conservé les animaux amenés le matin. A notre arrivée, ils étaient dépecés et au nombre de trois : un mouton mort depuis seize heures, un cheval mort depuis vingt à vingt-quatre heures environ, une vache morte depuis plus de quarante-huit heures, trois jours même, car elle avait été amenée d'une commune très-éloignée.

Je constatai sur place que le sang du mouton, dont la mort était récente, ne contenait que des bactéridies charbonneuses, que le sang du cheval contenait ces mêmes bactéridies et en outre des vibrions de putréfaction, qu'enfin la vache contenait surtout de ces derniers vibrions outre les bactéridies charbonneuses. Par l'inoculation on obtint, avec le sang du mouton, le charbon avec bactéridies pures ; avec le sang du cheval et de la vache, la mort sans bactéridies. C'étaient donc le fait Jaillard et Leplat et le fait Paul Bert.

Au moment de la mort par l'inoculation de ces deux derniers sangs à des cochons d'Inde, désordres épouvantables : tous les muscles de l'abdomen et des quatres pattes sont le siége de la plus vive inflammation. Çà et là, particulièrement aux aisselles, des poches de gaz ; foie et poumons décolorés, rate normale, mais souvent diffluente ; sang du cœur non en amas agglutinatifs, quoique ce caractère soit des plus prononcés dans les globules sanguins du foie. Le charbon ne l'offre jamais à un plus haut degré. Mais laissons ces détails sur les symptômes. Ce qui nous intéresse particulièrement, c'est la présence possible des organismes. Recherchons-les, dès l'instant de la mort, avant la mort même, dans les dernières heures de la vie.

Chose curieuse, les muscles si enflammés par tout le corps sont imprégnés de vibrions mobiles, anaérobies et ferments, ce qui explique l'existence des poches gazeuses et de la tuméfaction rapide. Le contact de l'oxygène paralyse tous les mouvements de ces vibrions, sans toutefois faire mourir l'organisme; nous allons revenir sur ce fait.

Mais le siége par excellence de notre vibrion se trouve dans la sérosité de l'abdomen autour de l'intestin. Cette sérosité en est remplie, de telle sorte que les viscères qui plongent dans cette cavité en sont recouverts. La moindre gouttelette d'eau qu'on promène à la surface du foie et de la rate en ramène à profusion et d'une grande longueur pour la plupart.

Pourquoi n'a-t-on pas signalé jusqu'ici une circonstance si générale dans le genre de mort qui nous occupe? Sans nul doute, parce que l'étude du sang a toujours absorbé l'attention. Or, non-seulement c'est dans le sang que le vibrion dont il s'agit passe en dernier lieu, mais dans ce liquide il prend un aspect tout particulier, une longueur démesurée, plus long souvent que le diamètre total du champ du microscope, et une translucidité telle, qu'il échappe facilement à l'observation; cependant, quand on a réussi à l'apercevoir une première fois, on le retrouve aisément, rampant, flexueux, et écartant les globules du sang comme un serpent écarte l'herbe dans les buissons. L'expérience suivante, facile à reproduire, démontre bien que ce vibrion passe dans le sang en dernier lieu, dans les dernières heures de la vie ou après la mort. Un animal va mourir de la putridité septique qui nous occupe, car cette maladie devrait être définie la putréfaction sur le vivant. Si on le sacrifie avant sa mort et qu'on inocule d'une part la sérosité qui suinte des parties enflammées ou la sérosité intérieure de l'abdomen, ces liquides manifesteront une virulence extraordinaire; qu'en même temps, au contraire, on inocule le sang du cœur recueilli avec le plus grand soin afin de ne point le souiller par le contact de la surface extérieure du cœur ou des viscères, ce sang du cœur ne sera nullement virulent quoiqu'il soit extrait d'un animal déjà putride et virulent dans plusieurs parties étendues de son corps. Le microscope ne signalera pas davantage dans ce sang la présence des vibrions septiques, quoique ces derniers pullulent et fourmillent dans le corps. Ajoutons que les sérosités dont nous venons de parler, si virulentes qu'elles amènent la mort par l'inoculation d'une très-petite fraction d'une seule goutte, perdent toute vertu si l'on commence par les filtrer, par le moyen que j'ai mentionné ci-dessus, à l'occasion du sang charbonneux et quoiqu'on en inocule alors 10, 20 gouttes et davantage.

J'ai dit que notre vibrion septique avait, à l'abri de l'air, des mouvements assez rapides, que le contact de l'air ou de l'oxygène supprime entièrement; pour autant le vibrion n'est pas tué, car au contact de l'oxygène il se transforme en corpuscules-germes, et du jour au lendemain un liquide rempli de filaments organisés mobiles n'est plus qu'un amas de points brillants d'une grande ténuité. Vient-on à introduire ces points dans le corps d'un cochon d'Inde ou dans un liquide approprié, ils se reproduisent en vibrions filiformes mobiles, et l'animal meurt avec tous les symptômes que je rappelais tout à l'heure. Nous sommes maintenant en mesure de donner à l'expérience de M. Paul Bert son explication rationnelle.

Plaçons, en effet, le vibrion dans l'oxygène à haute tension, l'observation montre qu'il s'y transforme en corpuscules brillants. Quelques heures suffisent à produire cet effet. La conservation de la virulence du sang après qu'il a subi l'action de l'oxygène à haute tension n'a donc rien que de naturel.

Placés dans l'alcool absolu, ces mêmes corpuscules gardent leur faculté de reproduction à la manière des corpuscules de la bactéridie charbonneuse. Il nous reste cependant à aller aussi loin que nous l'avons fait pour les corpuscules de la bactéridie, c'est-à-dire à faire agir l'alcool sur les corpuscules brillants du vibrion septique, après qu'ils auront été purifiés de tout élément étranger, par des cultures sans cesse répétées dans des milieux artificiels.

Une grave question reste à élucider. D'où provient le vibrion septique? Quoique ce sujet réclame encore de nouvelles études de notre part, je n'hésite pas à penser que le vibrion septique n'est autre que l'un des vibrions de la putréfaction, et que son germe doit exister un peu partout, et, par conséquent, dans les matières du canal intestinal.

Lorsqu'un cadavre est abandonné à lui-même et qu'il renferme encore ses intestins, ceux-ci deviennent promptement le siége d'une putréfaction. C'est alors que le vibrion septique doit se répandre dans la sérosité, dans les humeurs, dans le sang des parties profondes. Cette opi-

nion trouve sa justification dans les faits mentionnés ci-dessus, que M. Signol paraît avoir observés le premier, quoique d'une manière confuse. M. Signol asphyxie un animal en pleine santé et il abandonne son cadavre quinze à vingt heures, et au bout de ce temps son sang devient septique, septique d'abord dans les veines profondes. Conjointement avec MM. Bouillaud et Bouley, j'avais été nommé membre d'une Commission chargée de juger le travail de M. Signol. A la fin du mois de juin 1876, M. Bouley et moi nous avons assisté aux expériences de M. Signol, et nous avons vérifié le fait de la virulence du sang des veines profondes d'un cheval asphyxié la veille en pleine santé. Le vibrion septique existe donc parmi les vibrions de la putréfaction après la mort. J'ajoute, et mon savant confrère M. Bouley n'en a pas perdu le souvenir : c'est alors que j'ai vu pour la première fois le long vibrion écartant les globules du sang dans sa marche onduleuse et rampante. Outre M. Bouley, MM. Signol, Joubert et Chamberland assistaient à cette constatation. A cette époque, toutefois, la signification de ce fait nous échappait complétement.

Est-ce bien la première fois que j'apercevais ce vibrion ? Ne serait-il pas de même nature que le vibrion-ferment du tartrate de chaux figuré dans mes *Études sur la bière* (à la page 280) ? C'est ce que nous rechercherons par des expériences directes.

Et maintenant, si nous jetons un regard en arrière, nous voyons pourquoi la septicémie a pu souvent être confondue avec la maladie charbonneuse; leurs causes sont du même ordre. C'est un vibrionien qui produit la septicémie, comme le charbon est produit par une bactéridie. La nature des parasites est différente : l'un est mobile, l'autre immobile, mais ils appartiennent au même groupe ou à des groupes voisins. Les analogies et les différences des deux maladies n'ont rien que de très-naturel.

La septicémie ou putréfaction sur le vivant est-elle une maladie unique? Non; autant de vibrions, autant de septicémies diverses, bénignes ou terribles; c'est ce que nous montrerons dans une communication ultérieure, et c'est alors que nous aurons l'explication de ces inoculations de matières putrides qui bornent leurs effets à des phlegmons, à des abcès suppuratifs et autres complications que tous les auteurs qui ont écrit sur la septicité du sang ont remarqués.

Oserai-je ajouter, en terminant, que je serais bien surpris si les illustres praticiens qui font partie de cette Académie et qui m'écoutent ne songeaient pas en ce moment à l'étiologie des infections purulentes, suite des traumatismes grands ou petits, et à toute cette catégorie de fièvres pernicieuses dites *putrides*? Si je n'avais abusé déjà des moments de l'Académie par cette trop longue lecture, j'ajouterais quelques mots sur la spontanéité des maladies contagieuses, question qui divise les meilleurs esprits, et qui était naguère l'objet d'une discussion étendue et approfondie devant l'Académie de médecine.

Supposons un instant que la fièvre typhoïde soit déterminée par un des nombreux vibrions de la putréfaction. La maladie sera contagieuse puisqu'elle sera déterminée par un organisme microscopique. Sera-t-elle spontanée? Non, puisqu'elle procédera d'un être vivant et que, dans l'état actuel de la science, la génération spontanée est une chimère. Pourrait-elle néanmoins être le produit de causes banales? Oui, puisqu'elle viendrait d'un des vibrions communs de la putréfaction. Quant à la rareté relative du mal dans cette hypothèse toute gratuite que le mal soit dû à un vibrion des putréfactions communes, je raconterai à l'Académie une très-curieuse circonstance de nos recherches. Je les avais entreprises avec l'idée de mener de front l'étude du charbon et de la septicémie. Je cherchai donc à produire celle-ci à l'aide du sang de bœuf abandonné à une putréfaction spontanée. Eh bien ! pendant quatre mois, nous n'avons pas réussi à obtenir un sang vraiment septique, c'est-à-dire que, dans aucun cas, la putréfaction étant abandonnée au hasard, sans ensemencement direct, le vibrion septique ne prit jamais naissance, au moins dans un état de pureté relative suffisante pour rendre le sang virulent. Or, on lit dans tous les auteurs que la septicité du sang s'obtient facilement en abandonnant du sang à lui-même.

C'est à des circonstances de même ordre, à la purification de plus en plus grande, si l'on peut ainsi parler, du vibrion septique, qu'il faut rattacher le fait de la virulence plus grande du sang septique au fur et à mesure de son passage répété dans des animaux, comme cela résulte des beaux travaux des docteurs Coze et Feltz, et surtout du docteur Davaine.

Je ne suis nullement autorisé à porter un jugement sur les opinions qui ont été émises dans la discussion, brillante à tant d'égards, que l'Académie a ouverte récemment sur l'étiologie de la fièvre typhoïde. Pourtant, je serais très-disposé à condamner, sans réserve, une théorie médicale déjà soutenue, à diverses reprises, dans cette enceinte, et qui a fait une apparition nouvelle pendant le cours de la discussion que je rappelle.

L'Académie sait pertinemment que l'hypothèse de la génération spontanée, vaincue dans le laboratoire, sous toutes ses formes, cherche aujourd'hui un refuge dans les obscurités de la pathologie.

Lorsque, dans une occasion récente, j'ai poussé à bout le docteur Bastian, professeur d'anatomie pathologique à l'*University College* de Londres, je ne cherchais point une satisfaction d'amour-propre. Ce que je voulais, c'est que ce savant ne pût arguer d'une prétendue expérience de génération spontanée, faite dans le laboratoire, et l'invoquer en faveur de la doctrine de la spontanéité de toutes les maladies. Je ne saurais mieux rendre ma pensée qu'en reproduisant ici un passage d'une lettre que je lui adressais il y a peu de jours : « Savez-vous, lui disais-je, pourquoi j'attache un si grand prix à vous combattre et à vous vaincre, c'est que vous êtes un des principaux adeptes d'une doctrine médicale, suivant moi funeste au progrès de l'art de guérir, la doctrine de la spontanéité de toutes les maladies. Vous êtes de cette école qui inscrirait volontiers au frontispice de son temple, comme le voulait naguère un des membres de l'Académie de médecine de Paris : « *La maladie est en nous, de nous, par* « *nous.* »

Tout serait donc spontané en pathologie. Voilà l'erreur, préjudiciable je le répète, au progrès médical. Beaucoup de maladies ne sont jamais spontanées, au point de vue prophylactique, comme au point de vue thérapeutique, il y a un abîme pour le médecin et le chirurgien, suivant qu'ils prennent pour guide l'une ou l'autre des deux doctrines. Après l'exposé que je viens de faire à l'Académie, toute discussion serait superflue, qui mettrait en doute la nécessité impérieuse de compter désormais avec le rôle pathogénique des infiniment petits.

ÉTIOLOGIE DES MALADIES CHARBONNEUSES

Par M. Colin,
Professeur à l'École vétérinaire d'Alfort.

Les expériences, en apparence si nettes et si concluantes de MM. Pasteur et Joubert, ont trouvé un contradicteur puissant, dans la séance du 31 juillet de l'Académie de médecine.

M. Colin, qui depuis douze ans poursuit l'étude de la transmission et du mode de développement du charbon chez les animaux, et qui n'est pas un novice dans l'art des expériences, il en a, assure-t-il, plus de cinq cents à son actif, est venu prier l'Académie de lui accorder quelques moments d'attention, et lui permettre de lui soumettre un résumé de celles de ses expériences qui ont pour objet la détermination des causes de la virulence du sang charbonneux.

Après un mot historique et le récit des expériences de Davaine, de Koch et de Bert, M. Colin arrive à M. Pasteur, et, après un court récit d'une de ses expériences que nos lecteurs trouveront dans le Mémoire ci-dessus, il ajoute aussitôt :

« Quoique, au premier abord, les résultats de ces expériences paraissent concluants, ils n'ont pas, je crois, la valeur que M. Pasteur leur donne. Il y a dans la préparation du liquide virulent une cause d'erreur qu'il importe de reconnaître.

Que fait M. Pasteur pour obtenir les bactéridies ? Il introduit par aspiration dans un de ses appareils une certaine quantité de sang pris sur le cadavre d'un animal charbonneux, et il en fait passer ensuite un peu dans la branche qui contient quelques grammes d'urine. C'est le sang virulent en masse qu'il introduit dans l'appareil, où il le mêle en certaine proportion à l'urine. Il obtient ainsi un mélange, une dilution à un titre apparemment faible, mais indé-

terminé. Or, vous savez à quel point les dilutions conservent la virulence; M. Davaine les a trouvées encore actives au millionième de goutte et même au delà; moi, j'ai vu les dilutions au dix-millième largement fertiles, et une fois encore au cent-millième, c'est-à-dire obtenues dans le dernier cas par une goutte de sang détachée d'une baguette de verre dans $3^{kil}.500$ d'eau. Au cent-millième, le calcul indique encore pour deux gouttes de la dilution, 2800 globules. A l'œil nu la goutte de sang colore encore très-sensiblement 500 grammes d'eau. Le chiffre d'éléments figurés contenu dans une goutte de sang est si grand, que la dilution au cent-millième peut retenir encore un nombre considérable de ces éléments. La goutte de sang du poids de 35 milligrammes doit renfermer 175 millions de globules rouges, à raison de 5 millions par millimètre cube. Cette goutte de sang peut présenter quelquefois autant de bactéries que de globules, et souvent le quart du nombre extrême, soit 44 millions; elle donnerait encore 440 globules par goutte de dilution au cent-millième. D'après cela, on voit que M. Pasteur, en faisant pénétrer dans son petit appareil à tubulures une goutte de sang, y obtient, avec quelques grammes d'urine, une dilution beaucoup plus concentrée que celle dont je parle : il n'est donc pas étonnant qu'elle donne le charbon. La dilution peut être étendue encore tout en demeurant dans les limites des dilutions virulentes. Donc, par lui-même, abstraction faite de la multiplication éventuelle et ultérieure des bactéries, le mélange de sang et d'urine des appareils de M. Pasteur a un titre qui lui conserve amplement les propriétés virulentes du sang pur. Comme l'appareil le met à l'abri de toute altération, il reste dans les conditions d'une dilution récente et fertile.

Il faudrait donc, pour bien établir le rôle de la bactéridie, la prendre seule, la débarrasser de tous les autres éléments figurés du sang et des parties solubles de ce sang, la purifier par des lavages, sans toutefois l'altérer. Cela me paraît facile, s'il est vrai qu'elle résiste à l'action de l'alcool anhydre, de divers réactifs, même à une température supérieure à 100 degrés. On peut le demander à des expérimentateurs de l'habileté de M. Pasteur pour qui les choses difficiles ne sont que des jeux.

M. Pasteur, il est vrai, nous donne une expérience à titre de contre-épreuve de la première. Il filtre du sang charbonneux sur du plâtre, à l'aide de l'aspiration par le vide, et il obtient un liquide sans bactéridies, qui ne jouit plus de propriétés virulentes. Cette expérience n'est pas plus irréprochable que la première, car la filtration à travers le plâtre peut altérer chimiquement le plasma ou quelqu'un de ses éléments, une diastase, un ferment. On sait que les ferments s'altèrent avec la plus grande facilité par des actions de contact, et Graham a fait voir, dans ses célèbres recherches sur la diffusion, que les substances salines même sont modifiées, altérées par les diaphragmes poreux à travers lesquels elles passent. Pour quiconque sait avec quelle facilité s'altère le sang charbonneux, la filtration sur le sulfate de chaux n'est pas une opération sûre.

Voilà ma première objection à la méthode de M. Pasteur. Le savant chimiste, si exigeant à l'endroit des expériences qu'on lui oppose, ne doit pas s'étonner d'un peu de sévérité à l'égard des siennes.

Ma seconde objection n'est plus relative à la méthode. C'est une objection toute de faits, basée sur des expériences que je poursuis depuis longtemps, en me tenant sur le terrain abordable au physiologiste et au pathologiste. La voici, et je pense qu'elle est très-sérieuse :

Dès les premiers moments de mes expériences sur le charbon, ce qui m'a le plus préoccupé a été de rechercher si la virulence était due à la bactéridie ou au reste du sang; j'ai, dans ce but, donné le charbon à divers animaux, et, d'heure en heure, j'ai examiné et essayé le sang pour suivre ses modifications apparentes. Soit, par exemple, un lapin inoculé à la région du flanc par une piqûre qui arrive au tissu cellulaire sous cutané, ou, mieux, à un animal inoculé à la pointe de l'oreille. Si, cinq minutes après l'inoculation, vous prenez du sang dans une veine superficielle, vous n'y trouvez pas de bactéridies, et si vous reportez ce sang sur un autre animal, il demeure sans effet. Cependant, après ces cinq minutes, le sang de l'animal inoculé renferme le principe virulent introduit; car si alors on ampute l'oreille ou la partie où le virus a été inséré, le charbon ne se développe pas moins et tue dans les délais ordinaires. La maladie se développe aux dépens de la matière virulente que l'absorption a pu prendre en cinq minutes. Suivez cet animal d'heure en heure, à compter

de ce moment, et inoculez à une série de petits animaux le sang tiré à chacun d'eux. Le sang, de la première à la cinquième, à la dixième, à la quinzième heure, ne donnera pas le charbon ; mais celui de la dix-huitième, de la vingtième, le développe. Si vous avez examiné les gouttes de sang obtenues à chacune des heures successives, vous trouverez qu'elles donnent le charbon avant de présenter des bactéries. Ce fait extrêmement important indique que la virulence du sang ne se montre que longtemps après l'introduction du virus dans l'économie, et qu'elle surgit un peu avant l'apparition des bactéries. L'expérience qui permet de le constater est extrêmement délicate, car la virulence apparaît d'une manière lente, graduée, et précède de très-peu l'apparition de la bactéridie. Je sais bien qu'on peut dire : Il n'est pas sûr que, dans la goutelette de sang examinée au moment où la virulence naît, il ne se trouve une bactérie qui vous échappe. Sans doute, on n'a jamais la certitude absolue de l'absence de la bactéridie ; mais quand, à la suite de recherches minutieuses, elle ne se trouve pas, on est bien près de cette certitude ; d'ailleurs les expériences de physiologie ne peuvent arriver à la précision des expériences de physique.

D'autre part, j'ai pensé depuis longtemps à inoculer des liquides sans bactéries, liquides très-rares à cet état au moment de la mort. Le sérum du sang obtenu d'une certaine manière m'a paru le plus convenable pour cette destination, pourvu qu'on le prenne sur l'animal vivant et de la façon suivante : Etant donné un animal charbonneux vivant qu'on tue par hémorrhagie à la période bactéridienne de la maladie, si on recueille le sang avec beaucoup de soin dans une éprouvette, on le verra se coaguler, puis, au bout de dix à quinze heures, le caillot, quoique mou et peu rétractile, laissera échapper un peu de sérum entre lui et les parois du vase. En aspirant alors, à l'aide d'une pipette déliée, ce sérum, on pourra s'assurer, par l'examen microscopique, qu'il ne renferme ni granules ni bactéries. Les bactéries, retenues par la fibrine du caillot, y demeureront emprisonnées tant que ce caillot ne se convertira pas, par son mélange avec la partie séreuse, en une gelée poisseuse. Ce sérum, ainsi obtenu de l'animal vivant, représente le sérum filtré sur le plâtre dans les expériences de M. Pasteur, avec cette différence, qu'il n'a subi aucune altération capable de le dépouiller de sa virulence. Or, ce sérum, dans lequel le microscope ne montre pas de bactéries, a produit le charbon dans mes expériences. Tout récemment il a tué un lapin de forte taille en cinquante-deux heures, avec les lésions ordinaires, beaucoup de bactéries dans le sang, la rate, le foie, les poumons. Ce fait, concordant avec celui de la virulence antérieure à l'apparition de la bactéridie, mérite considération.

Il y a plus. Un troisième fait bien constaté vient montrer que la bactéridie peut exister dans le sang sans le rendre virulent. Une vache pleine meurt à la ferme de Vincennes du charbon développé sans cause connue ; son sang présente les caractères ordinaires et tue les lapins auxquels il est inoculé et en leur donnant des bactéries. Cette bête a dans l'utérus un fœtus à mi-terme, que j'examine avec le plus grand soin, pour voir si la bactéridie s'y est développée et si elle a les caractères de celle de la mère. A mon grand étonnement, j'en trouve en forte proportion dans le cœur, les gros vaisseaux, le systeme de la veine-porte et dans les tissus, toutes parties où leur présence avait été niée. Or, le sang pris dans le cœur de ce fœtus, sans altération, ne produit aucun effet sur le lapin auquel je l'inocule.

Les trois faits que je viens de citer sont donc en contradiction avec l'hypothèse de la virulence par la bactéridie. Deux nous montrent le sang en masse et le sérum virulent à un moment où ils sont dépourvus de bactéries; le troisième nous donne un sang non virulent, quoique pourvu de ces protoorganismes.

Indépendamment de ces faits, il est des modifications dans les propriétés du sang charbonneux qui ne se concilient guère avec le rôle attribué à la bactéridie : ce sont celles qu'on constate surtout par l'inoculation du liquide dans les premiers jours qui suivent son extraction. »

Après une étude attentive de ces diverses modifications où M. Colin avoue que « le physiologiste n'est pas en mesure d'expliquer ces changements successifs de propriétés », M. Colin termine par ces considérations où la logique du raisonnement remplace cette fois l'expérience directe, ramène le doute dans les esprits et sollicite de nouvelles recherches :

« Si enfin, on passe du domaine expérimental à celui de l'observation pure et simple, des difficultés nouvelles s'élèvent en face de l'hypothèse d'après laquelle la bactéridie serait la cause des maladies charbonneuses.

Le charbon, on le sait depuis longtemps, n'est pas une maladie comme la fièvre typhoïde qui se voit partout et à tous les moments.

C'est une affection de certaines localités, des pays argilo-calcaires comme la Beauce, des localités marécageuses comme la Charente, de certaines montagnes telles que celles de l'Auvergne, de la Bavière, etc. Elle est inconnue ou à peu près dans d'autres, telles que la Normandie, les pays granitiques.

C'est, sauf de rares exceptions, une maladie d'été, d'automne, des temps secs succédant à de longues pluies.

C'est la maladie des animaux abondamment nourris, pléthoriques, qui consomment trop et ne font pas assez de déperditions.

Il faut tenir grand compte de ces diverses conditions de développement souvent réunis. Ce sont les causes enveloppantes.

Sous ce rapport, le charbon se trouve dans la catégorie des maladies qui tirent leur origine de l'influence des milieux, de celles qui naissent ou paraissent naître spontanément en présence d'un ensemble de circonstances déterminées.

Expliquerait-on cela d'une manière satisfaisante en disant que partout et toujours le charbon est le fait d'une contagion par le contact équivalent à l'inoculation, par la piqûre des mouches qui ont butiné sur des malades ou des cadavres charbonneux?

Non. le charbon éclate soudainement, loin de tout foyer de contagion : il frappe l'animal le plus complétemeut isolé de tout malade; dans une localité, une ferme, une étable, où depuis longtemps aucun cas d'affection semblable ne s'est déclaré; il frappe un animal sur dix, sur cinquante, sur cent, sans passer souvent à aucun autre. On le voit en hiver, parfois, alors qu'il n'y a plus de mouches inoculatrices.

M. Pasteur nous dira qu'il naît alors d'une bactérie non tuée, d'une spore de bactérie entrée on ne sait comment, bactérie, spore qu'on suppose se conserver d'une année à l'autre dans le sol, les aliments, les boissons. Étiologie facile que celle-là, comme celle de la putréfaction des œufs, de certains œufs, par un vibrion, un germe de vibrion, qui entrerait dans l'œuf avant la formation de la coque, comme celle encore de la fermentation ammoniacale de l'urine par une torulacée qui arriverait à la vessie en remontant le canal de l'urèthre.

Singulière est cette bactérie charbonneuse qui existe en Beauce, en Auvergne, manque en Normandie et dans mille autres pays, bactérie capable, dit-on, de vivre des années dans le sol, les aliments et les poussières, alors qu'elle meurt au bout de quelques jours dans le sang, dès les premiers moments de l'altération putride, bactérie que les malades sèment autour d'eux, par leurs déjections sanguinolentes, sur des litières, des fourrages dont les animaux sains usent ensuite cependant avec la plus grande impunité.

Sans doute, il y a des bactéries dans les eaux altérées, dans les aliments avariés, puisqu'il y en a dans les aliments les plus sains. La pâte qui fermente, le foin, l'avoine, les graines des légumineuses infusées dans l'eau en fournissent des quantités prodigieuses. Pendant le travail de la digestion, on en voit surgir dans l'estomac et sur toute la longueur du canal intestinal. Les liquides, les matières molles de certaines parties de l'intestin ne sont que des émulsions de bactéries aussi chargées de ces protoorganismes que la liqueur séminale l'est de spermatozoïdes. N'y a-t-il donc, dans ces myriades de bactéries, qu'une fois sur cent, sur mille, quelques bactéridies charbonneuses?

Évidemment les bactéries sont comme les autres êtres; elles ont besoin d'un milieu favorable pour vivre, et elles ne paraissent pas pouvoir le préparer, le constituer elles-mêmes. J'ai obtenu par la putréfaction des muscles, du poumon, du foie, du pancréas, des reins, de la substance cérébrale, des émulsions assez diverses de vibrions. Le plus souvent ces émulsions ont été sans effet sur l'organisme. J'ai inoculé du sang putréfié au cheval dans des scarifications dont le nombre a été de plusieurs centaines, sans réussir à déterminer la septicémie. J'ai actuellement en observation un mouton qui avale, tous les deux ou trois jours, depuis un mois, 200 grammes d'eau putride ou de sang putréfié sans en éprouver la moindre

indisposition. On conçoit que, si les bactéries du dehors trouvaient dans les liquides de l'organisme le milieu favorable, l'occasion d'entrer leur serait souvent offerte; et comme les corps très-divisés s'absorbent dans une certaine mesure sans trop de difficulté, elles passeraient dans les tissus ou dans la circulation, à la manière des poussières dans les bronches et du charbon porphyrisé dans l'intestin.

La constitution du milieu, par le fait d'actions chimiques, me paraît la grande cause qui fait surgir les protoorganismes dans les liquides de l'économie. Et cette constitution, avec les changements qu'elle subit, doit résulter souvent des fermentations.

Il entre certainement dans l'organisme, avec les aliments, un grand nombre de ferments plus ou moins actifs qui agissent déjà dans l'appareil digestif. La panse des ruminants est le siége d'une fermentation si considérable, que ses produits gazeux asphyxient en quelques instants l'animal dont le cardia est momentanément fermé. Le cœcum, le côlon du cheval, surchargés d'avoine, donnent les indices d'un travail de ce genre. Rien n'empêche ces ferments d'être absorbés et d'agir sur la masse des liquides en circulation. Il me semble que le mouton de la Beauce, si souvent frappé du sang de rate, lorsqu'après la moisson il vient se gorger d'épis sur les chaumes, doit être plus influencé par le gluten fermentescible que par quelques spores de bactéries, empruntées aux boissons ou aux poussières atmosphériques.

J'ai eu l'idée de provoquer le développement des maladies générales, celles du charbon en particulier, à l'aide de ces ferments dont l'action sur le sang est extrêmement énergique. J'ai injecté dans les veines du mouton, et à plusieurs reprises, le ferment abondant, signalé par Gorup-Bésanez, dans les légumineuses, la vesce, notamment. Ce ferment, qui dissout la fibrine du sang et donne des peptones avec les matières albuminoïdes, a été parfaitement supporté; seulement son action dissolvante n'a eu d'autre résultat, jusqu'ici, que d'activer la nutrition et de donner à l'animal un appétit insatiable.

M. Pasteur, dans ses études sur le charbon, ne me paraît pas avoir tenu compte de la modification préalable des milieux comme condition nécessaire du développement des protoorganismes. Il est même allé jusqu'à nier toute altération du sang dans le charbon autre que celle résultant de sa saturation par l'acide carbonique. Cependant, il est évident que le sang est altéré dans cette maladie et qu'il l'est déjà à un degré très-prononcé avant l'apparition des bactéries. C'est par l'énoncé de ses altérations principales que je finis :

1° Il tend à se fluidifier et se fluidifie comme si un ferment analogue à celui dont je viens de parler rendait sa plasmine incapable de donner de la fibrine concrète;

2° Son plasma éprouve des modifications osmotiques à la suite desquelles il filtre à travers les vaisseaux, les séreuses, le tissu des ganglions;

3° Ses globules tendent à perdre leur consistance, deviennent mous, s'agglutinent facilement entre eux et laissent échapper une grande partie de leur contenu;

4° La matière colorante, l'hémoglobine, se modifie physiquement et chimiquement; elle se diffuse dans le sérum, le mucus intestinal, bronchique, teint l'endocarde, les séreuses, les tissus pâles de divers organes, sur le trajet des vaisseaux; elle est tellement altérée que le sang, étalé sur des lames de verre, ne peut reprendre sa couleur vermeille.

Toutes ces altérations se produisent, en grande partie au moins, sans le concours de la bactérie, et c'est peut-être à elles qu'est due la virulence. »

LA COMMISSION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

ET LES

EXPÉRIENCES DE MM. PASTEUR ET BASTIAN

Dans son numéro du 2 août dernier, le journal anglais *Nature* a publié les lettres qui avaient été échangées, après la nomination d'une Commission d'arbitrage par l'Académie des

sciences, entre M. Dumas et le docteur Bastian; elles expliquent jusqu'à un certain point ce qui s'est passé.

Dans une première lettre, datée du 27 février, *20, Queen Anne street*, le docteur Bastian prie M. Dumas d'informer la Commission, nommée par l'Académie, qu'il est prêt à venir lui-même à Paris répéter l'expérience sur laquelle roule le débat, pourvu qu'on puisse lui assigner pour son voyage une époque convenable. Ce n'est qu'au bout de deux mois qu'il reçoit de M. Dumas une réponse, datée du 5 mai, et adressée à son ancien domicile, *81, avenue Road, Regents Park.* « Je crains, dit M. Dumas, que la lettre que j'ai eu l'honneur de vous adresser il y a trois semaines ne vous soit pas parvenue, et je prends la liberté de vous faire savoir de nouveau que la Commission chargée par l'Académie des sciences de prendre connaissance de vos expériences est prête à vous recevoir. Elle a déjà demandé à M. Pasteur d'opérer sous ses yeux... »

M. Bastian s'empresse de répondre, sous la date du 8 mai, qu'effectivement la première lettre de M. Dumas ne lui est point parvenue, et qu'il l'a vainement réclamée à la poste; elle a été sans doute mal adressée. S'il l'eût reçue au mois d'avril, il eût pu facilement venir à Paris; maintenant ses affaires ne lui permettent pas de quitter Londres, et il se voit forcé d'ajourner son départ jusqu'à la fin de juillet.

M. Dumas écrit de nouveau à M. Bastian, le 18 mai, que M. Pasteur se tiendra à sa disposition pour le 15 juillet, et que M. Lockyer, qui a passé quelques jours à Paris, s'est chargé de l'assurer du bon accueil qui l'attend. — A cette lettre est joint un duplicata de la lettre perdue, qui était datée du 25 avril et adressée « à M. le docteur Charlton Bastian, *20, Queen Anne street*, à Londres. » On y lit que « la Commission, avant d'engager tout examen de la question, a pensé qu'il convenait d'abord de voir les expériences mêmes réalisées en toute liberté par leurs auteurs. S'il y a lieu d'ouvrir plus tard entre elles une comparaison contradictoire, elle en déterminera les conditions, en vue de donner à son opinion une base certaine. »

Cette phrase paraît avoir troublé le docteur Bastian. Il répond (24 mai) qu'il désire savoir si la Commission compte s'en tenir au point de fait (la question de savoir si de l'urine préalablement portée à l'ébullition, à laquelle on ajoute une solution de potasse chauffée à 100 degrés pendant au moins vingt minutes, peut se peupler de bactéries), — ou si elle se propose d'interpréter la portée de l'expérience au point de vue de la théorie des germes, et au besoin d'entreprendre des expériences nouvelles destinées à élucider de nouvelles questions relatives à cette théorie. Dans ce dernier cas, M. Bastian déclare qu'il ne pourrait accepter l'arbitrage, attendu que son séjour à Paris ne saurait se prolonger au delà de trois ou quatre jours. Il prie M. Dumas de lui donner l'assurance formelle qu'on n'exigera de lui aucune expérience nouvelle qui n'aurait pas son assentiment en même temps que celui de M. Pasteur.

Un mois plus tard (21 juin), il écrit de nouveau à M. Dumas pour lui annoncer son prochain départ, mais en réitérant sa demande, restée jusque-là sans réponse. M. Dumas répond que la Commission désire, si c'est possible, n'avoir à s'occuper que de l'expérience en litige, et que M. Bastian n'a pas à craindre qu'on lui demande un séjour prolongé. M. Bastian (6 juillet) ne trouve pas les termes de cette réponse assez formels, et insiste pour obtenir une déclaration catégorique. Il demande aussi la permission d'amener aux séances de la Commission un interprète, attendu qu'il ne s'exprime en français qu'avec difficulté.

M. Dumas répond, le 12 juillet, que la Commission attend M. Bastian le 15; « elle désire, comme vous, que son examen soit borné au point en discussion entre vous et M. Pasteur..... M. Edwards, membre de la Commission, parle très-bien l'anglais. »

Sur ce, le docteur Bastian quitte Londres le 13, et se présente devant la Commission le 15, dans l'après-midi, au laboratoire de M. Pasteur, à l'École normale supérieure. Il y trouve MM. Dumas et Milne-Edwards, M. Boussingault ayant donné sa démission. M. Milne-Edwards (dit M. Bastian) commença par déclarer qu'il n'acceptait pas la condition posée par M. Bastian (à savoir qu'on devait s'interdire d'exiger de lui aucune expérience *nouvelle*); il ajouta qu'il ne pourrait participer aux travaux d'une Commission qui n'aurait pas la liberté de varier les expériences à discrétion. M. Bastian se retrancha derrière les assurances qu'il avait reçues

de M. Dumas. On n'arriva pas à s'entendre, et le soir, M. Bastian écrit à M. Dumas un billet pour lui dire qu'après la séance il a longuement causé avec M. Pasteur, — qu'il doit revoir ce dernier le lendemain matin, afin de s'entendre avec lui sur certaines modifications de l'expérience, — et qu'il désirerait également s'expliquer avec M. Dumas au sujet d'un arrangement à proposer.

L'entrevue avec M. Dumas eut lieu, en effet, le lundi 16 juillet; M. Bastian proposa un compromis : M. Pasteur et lui se borneraient, pour cette fois, à répéter chacun leur expérience, après quoi M. Bastian retournerait à Londres, sauf à revenir plus tard à Paris pour faire d'autres expériences, si la Commission le désirait. — Dans la séance de l'Académie du même jour, M. Van Tieghem fut chargé de remplacer M. Boussingault dans la Commission, et M. Bastian se plaint que cette Commission se trouva, de la sorte, composée exclusivement de partisans de M. Pasteur (il avait désiré la nomination de M. Fremy, par exemple, ou de MM. Trécul, Robin ou Würtz). Le lendemain, 17, M. Van Tieghem l'invite, par un billet, à venir le mercredi 18, à huit heures du matin, au laboratoire de M. Pasteur, « pour assister à la mise en train des expériences en litige. »

M. Bastian passa l'après-midi, à l'École normale, à préparer son expérience. Le lendemain matin, il fut exact au rendez-vous, comme M. Pasteur lui-même et M. Van Tieghem. M. Milne-Edwards arriva un peu plus tard; lorsqu'il fut informé de la proposition que M. Bastian avait faite l'avant-veille à M. Dumas, il déclara qu'il ne pouvait y souscrire, et se retira sans vouloir en entendre davantage. M. Van Tieghem le suivit. Une heure après, M. Van Tieghem rentra dans le laboratoire et annonça qu'ayant vainement attendu l'arrivée de M. Dumas, M. Milne-Edwards (le seul qui parlait bien l'anglais, lui avait écrit M. Dumas) était parti.

« Je restai encore une heure, dit M. Bastian, à causer avec M. Van Tieghem dans une pièce de l'étage supérieur. Quand nous descendîmes, à ma grande surprise, M. Pasteur nous dit que M. Dumas était venu, mais qu'ayant appris le départ de M. Milne-Edwards, il s'était retiré lui-même en déclarant que la Commission avait fini sa besogne (*was at an end*), mais sans communiquer ni avec son collègue M. Van Tieghem ni avec moi. — Voilà comment ont commencé et se sont terminés les travaux de cette remarquable Commission de l'Institut français. »

Les faits se sont-ils passés exactement comme les raconte M. le docteur Bastian? Les témoins de ces conférences pourraient seuls nous le dire. Il importerait de connaître les termes exacts des propos échangés; on pourrait alors juger si les difficultés sont venues de M. Bastian ou des commissaires. Dans tous les cas, cette Commission a montré peu de déférence pour son hôte. Quant à M. Pasteur, on sait avec quelle bonne foi il appelle la lumière sur les questions qu'il étudie avec tant de persévérance et de courage. Il avait d'ailleurs déjà opéré devant la Commission, et nous allons publier le récit qu'il a fait, lui-même, de ses expériences dans le dernier *Compte-rendu de l'Académie des sciences*, numéro du 23 juillet, p. 178.

NOTE AU SUJET DE L'EXPÉRIENCE DU DOCTEUR BASTIAN
RELATIVE A L'URINE NEUTRALISÉE PAR LA POTASSE

Par M. Pasteur.

Cette expérience consiste, comme on le sait, à porter de l'urine acide normale à l'ébullition, puis une solution de potasse (en volume dosé pour la neutralisation du volume d'urine employé) est également portée à l'ébullition; après refroidissement, les deux liquides sont mélangés, et le mélange placé dans une étuve à 50 degrés. Le docteur Bastian obtient alors, dans un intervalle de deux ou trois jours, certaines espèces de bactéries dans le liquide. Sa conclusion est qu'il a trouvé les conditions physico-chimiques de la génération spontanée de ces organismes inférieurs.

Cette expérience comporte trois causes d'erreur. Les germes peuvent venir de l'urine;

l'ébullition à 100 degrés ne suffit pas pour priver de vie les germes de certaines bactéries, quand l'urine est neutre, légèrement alcaline ou faiblement acide.

Les germes peuvent venir de la solution de potasse, germes apportés par l'eau qui a servi à faire la dissolution et qui ne sont pas détruits à la température de 100 degrés.

La troisième cause d'erreur peut être fournie par les vases dont on se sert. Puisqu'il est démontré aujourd'hui par les expériences que j'ai publiées en collaboration avec M. Joubert, le 29 janvier dernier, que les eaux qui sortent du sol à l'état de source et qui sont prises à la source même sont les seules qui ne contiennent pas de germes de bactéries, il en résulte que tout vase de verre lavé avec l'eau d'un laboratoire quelconque est recouvert de germes que cette eau a abandonnés, pendant que le vase était mis à égoutter et à sécher après son lavage.

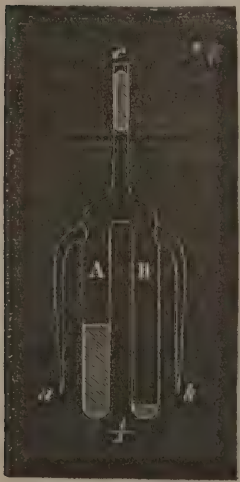
J'ajoute que nous avons démontré, en outre, que, parmi ces germes, il en est qui peuvent supporter à l'état sec une température de 120 à 130 degrés pendant plusieurs minutes et 100 degrés au moins à l'état humide.

M. Bastian se sert toujours d'une urine normale, sensiblement acide, et il ne repousse pas l'emploi d'une dissolution de potasse chauffée à 110 et 120 degrés pendant plusieurs minutes; en conséquence, les deux premières causes d'erreur que je viens de mentionner sont complétement écartées. Reste la troisième, à laquelle M. Bastian n'a point songé; c'est du moins ce qu'il m'a dit itérativement.

M. le docteur Bastian doit donc obtenir des bactéries, puisqu'il en apporte par les vases. Il pourrait ne pas voir apparaître ces organismes, soit dans le cas où il se servirait, à son insu, de vases qui n'auraient pas été lavés depuis qu'ils sont sortis de la verrerie où ils ont été fabriqués, soit quand, par les circonstances mêmes des manipulations de son expérience, il ferait périr, à son insu encore, tous les germes qui sont à la surface de ses vases. M. le docteur Bastian a bien voulu me confier, en effet, que son expérience, telle qu'il la fait, tantôt donne des bactéries, tantôt n'en donne pas, ce qui suffit, suivant moi, pour infirmer la conclusion qu'il a déduite de ses expériences. Toute cause d'erreur bénéficie, en effet, au résultat de son expérience.

Dans ces sortes d'études, le résultat positif est celui qui ne donne pas d'organismes, et le résultat négatif est celui où l'on en rencontre.

Voici la suite des opérations par lesquelles j'ai passé successivement pour reproduire l'expérience du docteur Bastian, en présence de MM. Dumas, Boussingault et Milne-Edwards. En opérant comme je vais le dire, l'expérience réussit cent fois sur cent, mille fois sur mille, c'est-à-dire que jamais elle ne donne des bactéries :



Recueillir l'urine dans un vase qui a été flambé et qu'on a bouché avec un tampon de coton pendant son refroidissement.

40 à 50 centimètres cubes d'urine sont portés dans l'eau bouillante pendant dix minutes.

Prendre le titre acide de cette urine après son refroidissement. Introduire dans le tube à deux effilures, de la forme ci-jointe et flambé, un volume connu de solution de potasse correspondant à 15 centimètres cubes de l'urine dont l'acidité a été dosée.

Fermer le tube à deux effilures au-dessus du tampon de coton avec la lampe d'émailleur.

Porter ce tube dans le bain de chlorure de calcium à 110 degrés pendant dix minutes. Laisser refroidir et laver le tube extérieurement pour enlever le chlorure de calcium adhérent.

Couper le haut de la branche du tube au-dessus du coton. Aspirer 17 à 18 centimètres cubes d'urine dans la branche ne contenant pas la potasse.

Plonger dans l'eau bouillante à 100 degrés pendant dix minutes. Laisser refroidir.

Faire passer 15 centimètres cubes de l'urine dans la branche à potasse; il reste ainsi 2 à 3 centimètres cubes d'urine non mélangée à la potasse et qui servent de témoin, afin de

savoir si l'urine a bien été stérilisée par la température qu'on lui a fait subir; je le répète, ceci arrive toujours pour l'urine ayant une acidité convenable (1).

Porter le tube dans une étuve à 50 degrés.

Résultat : jamais d'organismes formés.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 16 juillet. — Charbon et septicémie; par MM. PASTEUR et JOUBERT. — Nous publions cet important travail *in extenso* dans ce numéro, p. 946.

— Expériences, d'après lesquelles la forme fragmentaire des fers météoriques peut être attribuée à une rupture sous l'action de gaz fortement comprimés, tels que ceux qui proviennent de l'explosion de la dynamite; par M. DAUBRÉE.

— Recherches sur les terrains tertiaires de l'Europe méridionale; par M. HÉBERT.

— « M. DUMAS (c'est M. Dumas qui écrit) a vu *reparaître* avec regret, dans la publication que M. le professeur Sée a consacrée à l'emploi thérapeutique de l'acide salicylique, un résumé de la découverte de cet acide, *emprunté à quelque ouvrage étranger*, dans lequel on a *supprimé* le nom du véritable inventeur, M. Piria.

La science a perdu M. Piria, il y a peu d'années, d'une manière prématurée.

C'est un devoir pour M. Dumas de rappeler le mémorable travail par lequel l'habile chimiste italien faisait connaître, il y a quarante ans, la conversion de la salicine en hydrure de salicyle, et celle de cet hydrure en acide salicylique. M. Dumas, sous les yeux duquel M. Piria venait d'effectuer ses belles expériences, constatait, de son côté, l'identité de l'hydrure de salicyle avec l'huile volatile de *spiræa ulmaria*.

La découverte de l'acide salicylique appartient tout entière à M. Piria. »

Cette revendication de M. Dumas en faveur de la belle synthèse de M. Piria, *exécutée sous ses yeux*, aurait gagné à être faite simplement et sans les attaques qu'il a dirigées contre les savants étrangers (2) et dont sa rédaction écrite conserve encore, quoique très-mitigée, des traces visibles dans les mots que nous avons soulignés.

M. Dumas accuse en bloc et sans preuves à l'appui les auteurs étrangers de *supprimer* le nom de Piria, comme auteur de la découverte de l'acide salicylique, sans doute par ce qu'elle a été faite en France dans son laboratoire. Nous allons fournir *immédiatement* une exception à l'attaque générale portée par M. Dumas. Dans la dernière livraison du Rapport d'Hofmann, parue au commencement de cette année, M. le docteur Biedermann, de Berlin, avait à traiter des acides organiques; or, arrivé à l'acide salicylique, il n'a nullement supprimé le nom de Piria. Nous avons fait traduire son Rapport pour le *Moniteur scientifique*. Nos lecteurs le trouveront dans le numéro de juin, p. 631.

Nous avons cru devoir faire connaître ce fait à l'Académie des sciences, dans sa séance du 23 juillet dernier. Notre lettre a été lue, et notre numéro de juin présenté; la *Nature* du 28 juillet en fait foi. Si le *Compte-rendu* ne porte pas trace de notre communication, c'est qu'on aura sans doute jugé qu'il était préférable de l'enterrer. *Requiescat in pace.*

---

(1) C'est-à-dire avec une urine qui exige environ 1 à 2 centimètres cubes d'eau de chaux (saturée à la température ordinaire) pour 20 centimètres cubes d'urine, la neutralité étant obtenue avec certains papiers de tournesol. Si l'on se sert des papiers bleu tournesol et jaune curcuma anglais (tels que M. Bastian nous les a remis), on n'a la neutralité de l'urine qu'avec 5 à 7 centimètres cubes d'eau de chaux, alors qu'on l'obtient déjà pour d'autres papiers de tournesol en employant de 1 à 2 centimètres cubes de cette même eau de chaux. Pour certains papiers (papiers anglais), la neutralité correspond sensiblement à l'apparition (dans l'urine qu'on neutralise par l'eau de chaux) d'un très-léger trouble floconneux. Ces diverses sortes de papier donnent les mêmes limites avec les sels minéraux à acides forts.

(2) La *Nature* de Tissandier s'exprimait ainsi (numéro du 21 juillet, p. 126) : « M. Dumas ajoute que l'oubli dont on cherche à envelopper le nom de Piria est le résultat d'une manœuvre préméditée, et il a flétri en termes énergiques les savants étrangers qui se livrent à cette triste besogne. »

— S. M. Don Pedro d'Alcantara, empereur du Brésil, élu associé étranger dans la séance du 25 juin, adresse ses remercîments à l'Académie.

— Note sur une maladie du raisin dans les vignobles narbonnais (juin et juillet 1877); par M. J. Garcin.

— En l'absence de M. Boussingault, momentanément éloigné de l'Académie par un deuil de famille, M. Van Tieghem est désigné pour faire partie de la Commission chargée de juger le différend survenu entre M. Bastian et M. Pasteur. Nous disons plus haut, p. 959, comment s'est terminé, avec M. Bastian, le rendez-vous qui lui avait été donné pour exécuter ses expériences.

— Les *Causeries scientifiques* de M. H. Parville, dont la collection de seize années vient d'obtenir un prix de 2000 francs de l'Académie française, sont déposées sur le bureau. C'est l'année 1876 qui est présentée.

— La table des vingt premiers volumes de l'*Année scientifique et industrielle* de M. L. Figuier, est également présentée.

Nous rappellerons, au sujet de la distinction dont M. de Parville vient d'être l'objet de la part de l'Institut, que M. Louis Figuier, auteur de nombreux ouvrages dont l'utilité, l'intérêt et la valeur sont reconnus depuis longtemps, n'a jamais rien reçu de nos académiciens, parfois si prodigues des écus qu'on leur lègue pour encourager les travailleurs.

— Observation de la comète périodique de d'Arrest, faite à l'Observatoire de Marseille; par M. Stephan.

— Note sur la théorie des formes quadratiques à un nombre quelconque de variables. Extrait d'une lettre de M. Frobenius à M. Hermite.

— Démonstration de deux lois géométriques énoncées par M. Chasles. Note de M. G. Fournet.

— Sur la division de la circonférence en parties égales. Note de M. Ed. Lucas, présentée par M. Chasles.

— Recherches sur la compressibilité des liquides (suite). Note de M. E.-H. Amagat, présentée par M. Berthelot.

— Sur les propriétés électriques et capillaires du mercure en contact avec différentes solutions aqueuses. Note de M. Lippmann, présentée par M. Jamin.

— Sur les vapeurs des alcoolates de chloral; par M. L. Troost. — Dès le début de mes recherches sur l'équivalent en volume de la vapeur d'hydrate de chloral, j'avais effectué les expériences préliminaires indispensables pour appliquer la même méthode, basée sur les tensions de dissociation, aux composés formés par le chloral avec divers alcools. Les analogies que présentent ces corps rendent intéressante la comparaison de toutes leurs propriétés.

Parmi ces expériences se trouvait, tout d'abord, la détermination des densités de vapeur du méthylate, de l'éthylate et de l'amylate de chloral. Ces densités correspondent, ainsi qu'on pouvait le présumer, à 8 volumes, comme celle de l'hydrate de chloral; c'est ce qu'indique le tableau suivant :

	Température de la vapeur.	Force élastique de la vapeur.	Densité observée.	Densité théorique (8 volumes).
Méthylate de chloral...........	99°.8	282mm	2.92	3.1
Éthylate de chloral............	99°.3	254mm.8	3.36	3.35
Amylate de chloral.............	127°.5	259mm	3.98	4.08

Ces densités, prises avec des produits que j'avais préparés, ont été vérifiées depuis sur de très-beaux échantillons que m'a remis M. Personne, à qui l'on doit la découverte de ces alcoolates.

Je ne comptais présenter ces nombres que lorsque mon travail serait complétement terminé; mais M. Vürtz ayant, dans la dernière séance de l'Académie, publié des expériences sur l'éthylate de chloral, j'ai cru nécessaire de faire connaître ces premiers résultats, pour me réserver le droit de continuer des études, déjà très-avancées, et dont j'avais pris l'iniative.

— Action de la lumière sur l'acide iodhydrique; par M. G. Lemoine. — On sera frappé de a puissance extrême de la lumière pour démolir un édifice moléculaire que la chaleur ne

détruit que lentement et partiellement. En un mois d'insolation, on décompose à froid 0.80 d'acide iodhydrique gazeux ; en le chauffant un mois à 265 degrés, on n'en détruit que 0.20; même à 440 degrés, en quelques heures, 0.20 seulement.

— Note sur un nouveau dérivé de l'indigotine; par M. P. Schutzenberger. — Les résultats qui suivent ont été obtenus avec l'indigotine pure, préparée en agitant au contact de l'air une solution alcaline d'indigo blanc. L'indigotine a été chauffée en vase clos, à 180° centigrades, avec 2 fois son poids de baryte hydratée cristallisée, 1.5 fois son poids de poudre de zinc, et 10 fois son poids d'eau, pendant quarante-huit heures.

Au début de l'expérience, on voit se former une solution alcaline d'indigo blanc, une véritable cuve; mais, après deux jours de chauffe, le liquide cesse de fournir de l'indigotine bleue, par oxydation à l'air.

On trouve alors, au fond de l'autoclave, une poudre insoluble assez abondante, en grande partie minérale (mélange de zincate de baryte, de carbonate de baryte et de zinc en poudre). Cette poudre cède à l'alcool une substance organique, qui colore le dissolvant en jaune brun La solution alcoolique, évaporée à sec, laisse un résidu amorphe, résineux, de couleur foncée, cassant à froid et se ramollissant au-dessous de 100 degrés. Ce résidu a été mélangé avec un excès de poudre de zinc ; le mélange a été chauffé, par portions de 10 grammes environ, dans un petit creuset en porcelaine, placé sur un bain de sable au-dessus d'un bec Bunsen. Le creuset était fermé par une feuille de papier à filtre, sur lequel reposait le couvercle.

Dans ces conditions, l'intérieur du creuset se tapisse de longues et belles aiguilles brillantes, jaune clair, ressemblant, à s'y méprendre, à de l'anthraquinone sublimée. Ces cristaux sont fusibles vers 245 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther auxquels ils communiquent une fluorescence bleuâtre. Ils donnent à l'analyse des nombres conduisant exactement à la formule d'un *polymère* de l'*indol* x (C^8H^7Az). Le nouveau corps jouissant de propriétés basiques bien caractérisées et formant avec les acides des combinaisons cristallisées et définies, de couleur jaune, généralement insolubles dans l'eau, j'ai pu établir son poids moléculaire.

L'analyse du pycrate qui se précipite sous forme d'aiguilles jaunes lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'acide picrique et de la base, conduit à la formule $C^{16}H^{14}Az^2C^6H^3(AzO^2)^3O$. La base serait donc $C^{16}H^{14}Az^2$. Je donnerai à ce corps le nom d'*indoline* pour rappeler à la fois ses propriétés basiques et ses relations avec l'indol dont il représente un polymère.

L'indoline se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu; cette solution donne, avec le chlorure platinique, un précipité jaune, grenu et cristallin.

L'acide sulfurique concentré dissout l'indoline, avec une fluorescence bleue; la solution exposée à l'air dépose, à mesure qu'elle s'hydrate, des grains cristallins jaunes de sulfate d'indoline.

L'indoline se sublime tantôt en aiguilles rappelant l'anthraquinone, tantôt en feuillets semblables à l'anthracène ; par la sublimation, elle laisse toujours un résideux charbonneux.

— Sur les propriétés de la résorcine; études thermochimiques. Note de M. L. Calderon, présentée par M. Berthelot.

— Sur la réforme de quelques procédés d'analyse usités dans les laboratoires des stations agricoles et des observatoires de météorologie chimique (deuxième Mémoire *Acidimétrie*); par M. Aug. Houzeau.

— De la nature des acides contenus dans le suc gastrique. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. Berthelot. — Dans cette nouvelle Note, l'auteur trouve qu'il y a, dans le suc gastrique : 1° un ou plusieurs acides solubles dans l'éther; 2° un ou plusieurs acides insolubles dans l'éther. — Plus tard, il s'occupera des acides insolubles. Après une longue suite d'expériences assez originalement alambiquées, il déclare que l'acide organique soluble dans l'éther et contenu dane le suc gastrique est de l'acide sarcolactique. — Signalons à M. Richet, s'il ne le connaît pas, un Mémoire sur l'acide du suc gastrique, paru dans le *Moniteur scientifique* en septembre 1875. Ce Mémoire est de M. Richard Maly, et sort du laboratoire médico-chimique d'Insbruck.

— Note sur la numération des globules du sang dans la diphtérie; par MM. Bouchut et Dubrisay. — Il ressort des recherches de ces deux cliniciens que la diphtérie, caractérisée

par l'angine couenneuse et le croup, produit une augmentation considérable du nombre des globules blancs et une notable diminution du nombre des globules rouges.

— De l'influence des excitations des organes des sens sur le cœur et sur les vaisseaux; par MM. Couty et A. Charpentier.

— Expériences démontrant que ni l'air, ni l'oxygène pur comprimés ne détruisent la septicité du sang putréfié; par V. Feltz.

Nos expériences d'aujourd'hui conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le sang putréfié ne perd rien de sa septicité par son contact plus ou moins prolongé avec de l'air ou de l'oxygène comprimé à haute tension.

2° L'air comprimé n'a aucune action sur les ferments organisés dont le microscope démontre l'existence dans le sang putréfié.

3° L'oxygène pur, comprimé à haute tension longtemps continuée, détruit et immobilise les bâtonnets oscillants et les vibrions, mais n'a aucune action sur les cocco-bactéries ou les spores conidies, ce qui explique la persistance de la septicité. Sous ce rapport, il y a une grande similitude d'action entre l'oxygène comprimé et la dessication au soleil du sang putréfié.

4° L'examen du sang des animaux intoxiqués ne laisse pas le moindre doute sur la reproduction de toute la série vibrionienne en semblables circonstances.

5° Il est impossible, par les méthodes d'expérimentation susexposées, de séparer dans le sang putréfié les ferments organisés des ferments diastasiques ; nos conclusions du 4 juin dernier restent donc entières, à savoir que les agents de la septicité du sang putréfié résident dans les ferments organisés et non dans un ferment diastasique ou un virus liquide ou solide.

— Recherches sur un cas d'ectopie congénitale du cœur; par M. François-Franck.

Séance du 23 juillet. — Nouvelles recherches sur les phénomènes éléctro-capillaires; par M. Becquerel.

— Fixation de l'azote sur les matières organiques et formation de l'ozone sous l'influence des faibles tensions électriques ; par M. Berthelot. — L'auteur a observé la fixation de l'azote sur divers composés organiques, sous l'influence de cinq éléments Leclanché, formant une pile dont le circuit n'était pas fermé. Quelques-unes de ces expériences ont été faites dans des conditions quantitatives, de façon à mesurer les poids d'azote absorbés dans un temps donné.

Ayant opéré sur des principes immédiats non azotés des végétaux, tels que le papier et la dextrine, il a reconnu qu'au bout de sept mois, il s'était fixé sur le papier 0.45 d'azote pour 1000, et sur la dextrine 1.92. Il y a en même temps formation d'ozone.

Revenant sur les applications que ces études peuvent offrir dans l'explication des phénomènes observés en agriculture, l'auteur s'exprime ainsi :

« Les réactions que je viens de décrire sont déterminées par des tensions électriques très-faibles et d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à celui de l'électricité atmosphérique, ainsi qu'il résulte des mesures publiées par M. Mascart et par divers autres expérimentateurs. Je rappellerai encore que j'ai établi précisément qu'il y a fixation d'azote sur les matières organiques sous la seule influence de l'électricité atmosphérique.

Ces actions ne sauraient être d'ailleurs que très-limitées, autrement les matières humides du sol devraient s'enrichir rapidement en azote, tandis que la génération des matières azotées naturelles, épuisées par la culture, est, au contraire, comme on le sait, excessivement lente.

Cependant elle est incontestable, car on ne saurait expliquer autrement la fertilité indéfinie des sols qui ne reçoivent aucun engrais, tels que les prairies des hautes montagnes, étudiées par M. Truchot en Auvergne. Je rappellerai, en outre, que MM. Lawes et Gilbert, dans leurs célèbres expériences agricoles de Rothamsted, arrivent à cette conclusion : que l'azote de certaines récoltes de légumineuses surpasse la somme de l'azote contenu dans la semence, dans le sol, dans les engrais, même en y ajoutant l'azote fourni par l'atmosphère

sous les formes connues d'azotates et de sels ammoniacaux, résultat d'autant plus remarquable qu'une portion de l'azote combiné s'élimine, d'autre part, en nature, pendant les transformations naturelles des produits végétaux. Les auteurs en ont conclu qu'il devait exister dans la végétation quelque source d'azote demeurée jusqu'à présent inconnue. C'est précisément cette source inconnue d'azote qui me paraît indiquée dans mes expériences sur les réactions chimiques, provoquées par l'électricité à faible tension, et spécialement par l'électricité atmosphérique.

Comparons encore les données quantitatives de mes expériences à la richesee en azote des tissus et organes végétaux qui se renouvellent chaque année. Les feuilles des arbres renferment environ 8 millièmes d'azote; la paille de froment 3 millièmes à peu près. Or, l'azote fixé sur la dextrine dans mes essais, au bout de huit mois, s'élevait à 2 millièmes environ, c'est-à-dire qu'il s'était formé une matière azotée d'une richesse à peu près comparable à celle des tissus herbacés que la végétation produit dans le même espace de temps.

On voit que les questions soulevées par ces expériences au point de vue physique, chimique, physiologique, sont d'une étendue presque illimitée. »

Nous ne laisserons pas passer ces nouvelles expériences de M. Berthelot sans rappeler, car c'est de toute justice, les nombreux travaux exécutés par M. Georges Ville, il y a plus de vingt ans, sur cette grande question de l'absorption de l'azote de l'air par les végétaux, et l'affirmation qu'il donnait, à la suite de ses expériences, que les plantes prenaient bien de l'azote à l'air, ce qui avait été déjà affirmé, puis nié par plusieurs chimistes.

On trouvera un résumé bien fait de ses travaux avec les appareils ayant servi à cette contestation dans le volume X des *Grandes usines de Turgan* (1874).

— Note au sujet de l'expérience du docteur Bastian, relative à l'urine neutralisée par la potasse; par M. Pasteur. Voir dans ce numéro, p. 959 et 961, le récit de l'entrevue de M. Bastian avec la Commission, et les expériences de M. Pasteur dont il parle ici.

— Terrains tertiaires de la Hongrie (suite), par MM. Hébert et Munier-Chalmas.

— Sur la conductibilité électrique des arbres; par M. Th. Du Moncel.

— Du phénomène ophitique dans les Pyrénées de la Haute-Garonne; par M. A. Leymerie.

— M. le secrétaire perpétuel annonce la mort de deux de ses correspondants : M. G. Santini, directeur de l'Observatoire astronomique de l'Université de Padoue, et M. H.-A. Weddel, botaniste.

— Sur le degré d'efficacité du sulfure de carbone, comme moyen de destruction du phylloxera; par M. Boiteau. — L'auteur donne la préférence au sulfure de carbone sur tous les autres produits, et décrit les meilleurs procédés sur son emploi, d'après une expérience de plusieurs années. Sa Note paraît très-pratique et sera lue avec fruit par les intéressés.

— Sur la maladie du raisin des vignobles narbonnais; par M. Max-Cornu.

— Sur la doryphore des pommes de terre; par M. Maurice Girard.

— M. Ch. Blondeau adresse une Note relative à l'étiologie, la pathologie et la thérapeutique de la maladie de la vigne.

— M. G. Guillaume, secrétaire d'État du gouvernement de Neuchâtel, écrit à M. H. Sainte-Claire Deville pour lui annoncer que le phylloxera vient d'être découvert sur des vignes de ce canton, et le prier de faire adresser immédiament au gouvernement (dans les prix doux) la quantité de sulfo-carbonate de potasse nécessaire au traitement de 2 hectares.

Un envoi de 1000 kilogrammes de cet intrigant sulfo-carbonate vient d'être fait au gouvernement de Neufchâtel. Enfoncé le sulfure de carbone!

— Sur les courbes ayant les mêmes normales principales, et sur la surface formée par ces normales; par M. A. Mannheim.

— Sur l'extension à l'espace de deux lois relatives aux courbes planes, données par M. Chasles; par M. G. Fouret.

— Influence de la chaleur sur l'aimantation; par M. J.-M. Gaugain. Mémoire présenté par M. Jamin.

— Sur l'aimantation des plaques circulaires où les lignes isodynamiques sont des circonférences concentriques; par M. E. Duter. — « Il m'a semblé intéressant de *chercher*

à construire des aimants nouveaux ». Arrêtons-nous là et transportons-nous à la séance suivante (1).

« M. E. Duchemin adresse une réclamation de priorité à propos des aimants circulaires dont M. Duter a récemment entretenu l'Académie. » Voici le duplicata de la dépêche envoyée à l'Académie par M. E. Duchemin :

« On me met sous les yeux une communication, p. 222, des *Comptes-rendus*, présentée par M. Jamin au nom de M. Duter, ayant rapport à l'aimantation dite d'*aimants nouveaux* (*sic*), qui ne sont autres que ceux que j'ai préconisés dans la construction de la boussole à aimants circulaires, construite par Rhumkorff.

« Ce procédé est l'un de ceux que j'ai précédemment décrits, qui a été reproduit par M. Du Moncel, etc., etc. J'ai l'honneur de réclamer avec confiance la priorité. »

Et voilà ce que c'est que les aimants nouveaux de M. E. Duter!

— De l'électrolyse de l'acide sulfureux. Note de M. A. Guerout, présentée par M. Becquerel. En variant les conditions de l'électrolyse, M. Guerout est arrivé à démontrer que la décomposition se fait comme celle d'un sel, de telle sorte que l'oxygène et l'acide se rendent au pôle positif et l'hydrogène au pôle négatif. Cet hydrogène réduit à ce pôle l'acide sulfureux en acide hydro-sulfureux, et c'est ce dernier qui, en se décomposant, donne lieu au dépôt de soufre qui recouvre l'électrode négative. Le soufre ne se dépose donc là que par action secondaire, et le dépôt au pôle négatif n'implique donc pas que le métalloïde joue le rôle d'un corps électro-positif.

— M. de Lesseps communique, au nom de M. d'Abbadie, en ce moment absent de Paris, une réponse à la Note critique de M. Cosson sur le projet de mer intérieure en Algérie de M. le capitaine Roudaire. M. d'Abbadie a réfuté un à un les arguments de M. Cosson. Rien ne prouve, dit-il, que le climat algérien ne sera pas transformé par la création de la mer intérieure. Rien ne prouve non plus que le commerce, à peu près nul aujourd'hui, ne prendra pas la route de notre colonie, quand la mer sera créée. Quant aux craintes sur le développement des fièvres pernicieuses par suite des variations de niveau de la mer, elles sont illusoires. M. Cosson a confondu ici l'eau salée avec l'eau douce. Enfin, quant au creusement de puits intérieurs pouvant remplacer avantageusement la mer intérieure, M. d'Abbadie fait remarquer qu'on a vainement cherché à des profondeurs de 250 mètres et plus une nappe artésienne.

Pour son propre compte, M. de Lesseps ajoute que M. Becquerel lui a dit qu'on n'avait jusqu'ici jamais rencontré, d'après les recherches de M. Degousée, une nappe aquifère dans les terrains d'altitude inférieure à celle de l'Océan. M. de Lesseps réfute aussi l'opinion de M. Cosson, relative à l'action pernicieuse des marées dans la mer intérieure. Les marées laisseraient alternativement à nu des espaces considérables qui engendreraient des fièvres paludéennes.

Les lacs Amers et le lac Timsah, avant d'être reliés à la mer Rouge, se trouvaient dans les conditions de la mer intérieure projetée, et l'influence des marées a été reconnue à peu près nulle. Encore aujourd'hui elle est insignifiante. Ainsi la marée étant de $3^m.14$ dans la mer Rouge, de $1^m.14$ dans la Méditerranée à Port-Saïd, elle n'est plus que de $0^m.44$ dans les lacs Amers. On a donc beaucoup exagéré l'action du flux et du reflux.

M. de Lesseps communique ensuite une nouvelle réplique de M. le capitaine Roudaire à MM. Cosson et Naudin.

— Sur le dosage du manganèse, du nickel, du zinc et du plomb; par M. Aug. Riche.

— Sur la densité de vapeur des sulfhydrates d'ammoniaque. Note de M. A. Horstmann, présentée par M. Wurtz. — Dans la discussion qui a eu lieu devant l'Académie par suite des recherches de M. Troost, M. H. Sainte-Claire Deville s'est appuyé sur un fait qui se trouve contredit par les expériences que j'ai publiées en 1868. M. Deville dit : « .... 4 volumes d'ammoniaque et 2 volumes d'acide sulfhydrique forment 4 volumes du sulfhydrate neutre. » Il suppose, par conséquent dans ce cas, une condensation égale à $^2/_3$. J'ai, au contraire, con-

(1) *Comptes-rendus*, p. 279.

staté que, en mêlant l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique à des températures de 50 à 80 degrés, *en proportions quelconques*, on n'observe *jamais de contraction.*

— Recherches sur la nature des gaz contenus dans les tissus des fruits. Note de M. LIVACHE. Plusieurs observateurs ont déjà cherché à déterminer la nature des gaz contenus dans les fruits; le résultat de leurs recherches les a conduits à admettre que ces gaz offrent une composition chimique sensiblement différente de celle de l'atmosphère, composition dans laquelle l'acide carbonique figurerait pour une proportion importante.

Dans toutes les expériences qui ont été entreprises à ce sujet, on s'est attaché à recueillir les gaz après avoir fait éclater les fruits sous le mercure, ou après les avoir réduits en une pulpe dont on soumettait le jus à l'action de la chaleur. Cette manière de faire offre prise à la critique; lorsqu'on réfléchit, en effet, à la facilité avec laquelle s'oxydent les pulpes végétales, on se trouve conduit à se demander si les gaz, ainsi recueillis, ne sont pas le résultat d'une transformation postérieure à la rupture des fruits.

Cette considération m'a conduit à reprendre l'étude des gaz contenus dans les fruits, en m'attachant à recueillir ces gaz préalablement à toute lésion du tissu végétal.

Pour arriver à ce résultat, l'auteur s'est servi de l'alcool. En immergeant les fruits dans ce liquide, les gaz s'échappent des cellules où ils sont renfermés, et l'alcool prend leur place.

Lorsque les gaz contenus dans les fruits sont laissés en contact avec les fruits écrasés, leur composition primitive change de nature. L'auteur s'en est assuré par l'expérience.

« Après avoir introduit, dit-il, dans une éprouvette des groseilles à maquereau et les y avoir écrasées, je les ai laissées ainsi deux heures en place, et c'est seulement après ce temps que j'ai introduit l'alcool destiné à déterminer le départ du gaz contenu dans la pulpe. Les gaz obtenus dans ces conditions se sont toujours montrés formés par un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'azote, tandis que l'expérience faite en plongeant dans l'alcool le fruit intact ne donne que de l'oxygène et de l'azote. En prenant des tissus faciles à écraser, tels que ceux des cerises, des oranges, des tomates, etc., j'ai constaté la disparition totale de l'oxygène, qui, dans ce cas, se trouve remplacé par de l'acide carbonique, et, de plus, j'ai reconnu que la quantité d'acide carbonique ainsi recueillie, et qui d'abord correspondait à la transformation de l'oxygène contenu dans le fruit, augmentait d'autant plus que les fruits étaient abandonnés plus longtemps à eux-mêmes. Ce dernier fait vient confirmer les recherches antérieures de M. Cahours (1) et de MM. Lechartier et Bellamy (2).

En résumé, si l'on considère un fruit bien sain, les gaz contenus dans ses tissus sont formés d'un mélange d'azote et d'oxygène, dans les proportions où ils se trouvent dans l'air atmosphérique.

Si le tissu vient à être déchiré, une simple combustion se produit tout d'abord; l'oxygène est rapidement transformé en acide carbonique.

Enfin, si on abandonne à lui-même le fruit un peu déchiré, il s'établit, au sein de la pulpe, une véritable fermentation, identique, sans doute, à la fermentation cellulaire signalée par MM. Lechartier et Bellamy, et il se produit un dégagement abondant d'acide carbonique, tandis que l'azote ne subit aucune modification.

Ce travail a été fait au Conservatoire des arts et métiers, dans le laboratoire de M. Aimé Girard.

— Sur les produits de fermentation des boues de Paris; par M. E.-J. MAUMENÉ.

— Sur la fécondation de l'Étoile de mer et de l'Oursin. Note de M. H. FOL.

— Sur l'anatomie et les migrations des Oxyuridés, parasites des insectes du genre *Blatta*; par M. O. GHALEB.

— Influence du Soleil et de la Lune sur les variations magnétiques et barométriques; par M. J.-A. BROUN.

— Quelques observations sur la trajectoire des grêlons pendant les orages; par M. ZIEGLER.

Séance du 30 juillet. — Sur la partie cosmique de la météorologie; par M. FAYE.

---

(1) *Comptes-rendus*, t. LVIII, p. 495.
(2) *Comptes-rendus*, t. LXXXIV, p. 1035.

— Conséquences à tirer des expériences faites sur l'action des gaz produits par la dynamite, relativement aux météorites et à diverses circonstances de leur arrivée dans l'atmosphère; par M. Daubrée.

— Recherches sur les terrains tertiaires de l'Europe méridionale. Deuxième partie : Terrains tertiaires du Vicentin; par MM. Hébert et Munier-Chalmas.

— Sur un exemple de réductions d'intégrales abéliennes aux fonctions elliptiques; par M. A. Cayley.

— Troisième Note sur le projet de création d'une mer Saharienne; par M. E. Cosson.

— M. de Lesseps communique une Note sur l'organisation de la première station scientifique et hospitalière de l'Association internationale africaine.

— Production de gales phylloxériques sur les feuilles des cépages du midi de la France; par M. H. Marès.

— Observations sur les équivalents chimiques, comparés aux éléments corpusculaires; par M. A. Baudrimont. Nous publions ce Mémoire *in extenso* dans ce numéro, p. 926. Le *Compte-rendu* n'en donne que les conclusions.

— Sur une maladie du raisin observée dans les vignobles narbonnais; par M. T. Garcin. Note de M. H. Macagno.

— Sur le spectre de l'étincelle électrique dans les gaz soumis à une pression croissante; par M. Wullner.

— Sur la séparation du fer, du chrome et de l'uranium; par M. A. Ditte. — La séparation de ces oxydes s'effectue avec une grande exactitude en opérant comme M. H. Sainte-Claire Deville l'a fait pour séparer l'alumine du fer. Les métaux étant amenés à l'état de sels de sesquioxydes, on se débarrasse, par les moyens connus, des métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus, puis on précipite ensemble par un excès d'ammoniaque les oxydes de fer, d'uranium et de chrome, en ayant soin de chasser par l'ébullition toute l'ammoniaque libre qui pourrait dissoudre une partie de ce dernier; on calcine les oxydes après les avoir bien lavés, puis on les place dans un tube de porcelaine où on les soumet au rouge à l'action d'un courant d'hydrogène pur. Le sesquioxyde de fer devient fer métallique, l'oxyde d'uranium (mélange de U^3O^4 et de U^4O^5) devient du protoxyde UO, et le sesquioxyde de chrome reste inaltéré. On pèse ce mélange de fer, de protoxyde d'uranium et de sesquioxyde de chrome, puis on le reporte dans le tube où il subit au rouge l'action d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Les oxydes d'uranium et de chrome restent parfaitement inaltérés par cet acide, et leur poids ne subit aucune variation; quant au fer, il se volatilise intégralement sous la forme de protochlorure de fer qui va se déposer en cristaux blancs sur une partie moins chaude du tube. Au bout d'une heure et demie ou deux heures, on laisse la nacelle refroidir dans un courant d'hydrogène destiné à chasser l'acide chlorhydrique du tube, puis on pèse le mélange de sesquioxyde de chrome et de protoxyde d'uranium.

Cela fait, on traite par l'acide azotique pur; le protoxyde d'uranium, qui est resté sous la forme d'une poudre brune non cristallisée, est immédiatement attaqué, même à froid, avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation de nitrate d'urane. Il est bon cependant de chauffer quelques instants afin d'être assuré que l'oxyde de chrome ne retiendra aucune trace d'uranium, puis on le sépare par le filtre, on le calcine et on le pèse. On a ainsi déterminé le poids de chacun des trois oxydes séparément.

— Sur quelques propriétés des sulfures de platine au point de vue analytique; par M. J. Riban.

— Sur un nouveau mode de transformation du camphre en camphène; par M. J. de Montgolfier.

— Sur quelques composés du titane; par MM. E. Wehrlin et E. Giraud.

— Ectopie congénitale du cœur; par M. François Franck.

— Sur le sang dont la virulence résiste à l'action de l'oxygène comprimé et à celle de l'alcool; par M. P. Bert. — L'auteur, éclairé par les derniers travaux de M. Pasteur et ayant pu se rendre compte pourquoi ses propres expériences ne s'accordaient pas avec celles de ce dernier, déclare aujourd'hui « qu'il lui paraît absolument démontré que le sang sur lequel il avait expérimenté contenait non-seulement des bactéridies, mais des vibrions

septiques, dont les corpuscules-germes ont résisté à l'alcool comme à l'oxygène comprimé, les êtres adultes ayant, au contraire, succombé à l'un ou l'autre de ces deux agents. »

— Sur le mécanisme de la déglutition; par M. G. CARLET.

— Sur quelques points de l'embriologie des Annélides; par M. BARROIS.

— Sur un nouveau genre de la famille des Tritoniadés; par M. A. VAYSSIÈRE.

— Sur le dosage de la potasse; par M. AD. CARNOT. — Complément et précautions spéciales à ajouter à son procédé déjà décrit.

Séance du 6 août. — Condition pour que les normales principales d'une courbe soient normales principales d'une seconde courbe; par M. J.-A. SERRET.

— Nouvelles considérations sur la localisation des centres cérébraux régulateurs des mouvements coordonnés du langage articulé et du langage écrit; par M. J. BOUILLAUD.

— Recherches expérimentales, faites avec les gaz produits par l'explosion de la dynamite, sur divers caractères des météorites et des bolides qui les apportent; par M. DAUBRÉE (suite).

— Terrains tertiaires du Vicentin (suite et fin); par MM. HÉBERT et MEINIER-CHALMAS.

— M. P. THÉNARD, en présentant à l'Académie un échantillon de verre cristallisé obtenu par M. VIDEAU, directeur des verreries de Blanzy, s'exprime comme il suit :

« J'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie un échantillon de verre cristallisé qui, je le crois, n'a pas son pareil dans les collections.

Il a été obtenu par M. Videau, directeur des verreries de la Compagnie de Blanzy, dans un four Siemens, où il a réussi à construire, de concert avec défunt J. Chagot et M. Clémendeau, un creuset qui a duré huit mois et demi.

D'ici à quelques mois, M. Videau espère obtenir mieux encore, quand il éteindra un four qui semble devoir fonctionner pendant neuf à dix mois. Cette fois, il en extraira ce qu'il appelle élégamment les eaux mères.

Dès lors, des analyses copiées sur le modèle de M. Peligot pourront être reprises et donner les rapports exacts entre la matière cristalline et les matières fondues qui lui donnent naissance. »

— M. DAUBRÉE, à la suite de cette présentation, réclame pour la collection de l'École des Mines le bel échantillon de verre cristallisé obtenu par M. Videau. Plusieurs membres de l'Académie prient également M. P. Thenard de faire ses efforts pour qu'il leur en soit envoyé d'autres pour les collections du Muséum, de la Sorbonne, de l'École Polytechnique et de l'École Centrale.

— Réfraction sphérique; exposition des lois et formules de Gauss en partant du principe de l'équivalence des forces physiques; par M. GIRAUD-TEULON.

— *Théorie des nombres.* — Sur la formule $2^{2^n} + 1$. Note du P. PEPIN.

— Observations relatives au Mémoire de M. HATON DE LA GOUPILLIÈRE, ayant pour titre : *Des Développoïdes directes et inverses de divers ordres;* par M. l'abbé AOUST.

— M. DUMAS présente à l'Académie, au nom de l'Association française pour l'avancement des sciences, le compte rendu de la session, tenue à Clermont-Ferrand.

Ce volume contient, en particulier, la conférence faite par M. Würtz sur les matières colorantes tirées de la houille; celle de M. Périer, sur l'observatoire du Puy-de-Dôme; les récits des excursions faites par l'Association à Issoire, à Thiers, à Riom, à Volvic, à Vichy, au Puy-de-Dôme, au mont Dore, au Puy-en-Velay et dans le Cantal; enfin, les résumés des divers travaux qui ont été présentés dans chacune des Sections de sciences mathématiques, physiques, naturelles et économiques.

— M. DUVAL-JOUPE prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place de Correspondant laissée vacante, dans la section de Botanique, par le décès de M. Weddell.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage de M. Husson, portant pour titre : *Du vin, ses propriétés, sa composition, sa préparation, ses maladies et les moyens de les guérir, ses falsifications et les procédés usités pour les reconnaître.* (En vente chez Asselin, libraire, place de l'École-de-Médecine.)

— Observations des planètes 170, 171 et 172 à l'Observatoire de Marseille; découverte de la planète 173, par M. BORRELLY.

Lettre de M. Stephan à M. le Secrétaire perpétuel.

— Éléments et éphémérides de la planète 148 *Gallia;* par M. J. Bossert. Note communiquée par M. Le Verrier.

— Réponse à quelques-unes des objections formulées par M. Cosson, contre le projet de création d'une mer saharienne; par M. Roudaire.

— Influence comparée des bois feuillus et des bois résineux, sur la pluie et sur l'état hygrométrique de l'air; par M. Fautrat.

— Sur les catéchines. Note de M. Armand Gautier; présentée par M. Wurtz. — On sait que les produits qui portent le nom de *cachous* sont des extraits desséchés du bois de l'*Acacia catechu* et de beaucoup d'espèces de Légumineuses pourvues d'une écorce astringente et rougeâtre. A côté de ces *sortes* principales, la décoction des semences de l'*Areca catechu* fournit un autre cachou très-estimé et rare aujourd'hui, et les feuilles de l'*Uncaria gambir* et de quelques autres Rubiacées donnent cet extrait sec que l'on désigne sous le nom de *gambir* longtemps confondu avec le cachou dont il a les propriétés thérapeutiques, tinctoriales et tannantes. De ces divers extraits on peut retirer une matière blanche, cristalline, neutre, très-oxydable en présence de l'oxygène et des alcalis, donnant de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique lorsqu'on la fond avec de la potasse, matière à laquelle on est convenu de donner le nom de *catéchine*. Quoiqu'elle ait donné déjà lieu à un grand nombre de travaux, on est loin d'être fixé sur ses propriétés, sur sa constitution et même sur sa composition.

Il résulte de mes recherches que l'on a jusqu'ici confondu sous le nom de *catéchine* plusieurs substances qui ont entre elles des analogies et des différences de même ordre que les tannins qui les accompagnent et dont la composition varie suivant l'espèce de cachou d'où elles proviennent.

— De l'ovaire pendant la grossesse; par M. L. de Sinety.

— Sur la richesse des globules rouges en hémoglobine; par M. L. Malassez.

— Expériences démontrant que le chloroforme n'a aucune action ni sur la scepticité ni sur les vibriniens des sangs putréfiés; par M. V. Fetz. Voici les conclusions des nouvelles expériences de l'auteur. « Le chloroforme, mêlé au sang putréfié septique sous forme de vapeurs ou directement ajouté à ce liquide, n'a aucun effet appréciable ni sur les vibrions, ni sur la septicité des sangs putréfiés. Sous ce rapport, l'action du chloroforme n'est pas comparable à celle de l'oxygène comprimé, de l'alcool, de la dessiccation et même du temps.

Le chloroforme ne peut donc pas servir à séparer dans les sangs putréfiés septiques les ferments diastasiques des ferments organisés. »

— Sur une nouvelle forme larvaire des cestoïdes. Deuxième Note de M. A. Villot.

— M. Ziégler adresse une Note relative à « une loi physique qui régit la production de la *quinicité* par induction électrique ».

— M. J. Perez adresse quelques observations relatives aux opinions émises par M. H. Fol, le 23 juillet dernier, sur la fécondation de l'œuf chez l'Astérie et chez l'Oursin.

Séance du 13 août. — M. Faye annonce que le Bureau des longitudes l'a chargé de faire savoir à l'Académie qu'il vient de terminer la jonction astronomico-télégraphique de Paris avec Neufchâtel, Genève et Lyon.

— Gravures représentant l'auréole de Vénus, mission de l'île Saint-Paul. Note de M. Mouchez.

— Sur une loi générale des courbes géométriques; par M. Chasles.

— Nouvelles considérations sur la localisation des centres cérébraux régulateurs des mouvements coordonnés du langage écrit et du langage articulé; par M. Bouillaud.

— Sur la reproduction par la photographie des « grains de riz » de la surface solaire; par M. J. Janssen. — J'ai le plaisir d'annoncer à l'Académie que nous sommes actuellement parvenus à obtenir, sur nos photographies solaires de 30 centimètres, la reproduction de ces délicats phénomènes de la photosphère qu'on appelle les *grains de riz*. C'est par l'application d'un temps de pose très-court, combiné avec un développement énergique, que l'on est parvenu à cet important résultat.

— Sur un exemple de réduction d'intégrales abéliennes aux fonctions elliptiques; par M. A. Cayley.

— Sur les meilleures conditions d'emploi des galvanomètres; par M. Th. Dumoncel.

— Sur l'obturateur-inflammateur central; par M. E. Cosson.

— Les Pyrénées marquent la vraie ligne de séparation entre les étages éocène et miocène du terrain tertiaire; par M. A. Leymerie.

— M. D. Tommasi adresse des recherches physico-chimiques sur les divers états allotropiques de l'hydrogène.

— M. C. Kosmann adresse un « Résumé de ses recherches sur la glycérine, la cellulose et la gomme. »

L'auteur indique, pour prendre date, les réactions qui lui ont permis de transformer ces substances les unes dans les autres, et se réserve de donner ultérieurement le détail de ses recherches.

— M. Stravo-Psathas adresse une Note relative à un remède contre le ver solitaire.

— M. Rolland, M. Pissarello, adressent diverses communications relatives au phylloxera. Rien de plus au *Compte-rendu*, les délégués seuls ont la parole.

— Le système de Sirius. Note de M. C. Flammarion.

— Remarques de M. R. Wolf, à propos d'une communication récente de M. Faye sur la relation entre les taches solaires et les variations de la déclinaison magnétique.

— Sur l'équation de Riccati; par M. Genocchi.

— Sur les courbes qui ont les mêmes normales principales; par M. B. Niewenglowski.

— Sur le patinage des roues des machines locomotives; par M. Rabeuf.

— Le régime des vents et l'évaporation des chotts algériens. Note de M. A. Angot.

— Sur la vapeur de l'hydrate de chloral; par M. L. Troost. — La conclusion du nouveau travail de l'auteur est « que l'hydrate de chloral existe à l'état gazeux, à 99 comme à 78 degrés, et qu'on est amené, par le nouveau procédé qu'il a suivi, à la même conclusion que par le premier, à savoir que l'hydrate de chloral existe à l'état gazeux, et que, par suite, son équivalent correspond à 8 volumes. »

— Sur quelques propriétés du sulfure de cadmium; par M. A. Ditte. — Le cadmium figure ordinairement parmi les métaux dont les sulfures sont insolubles, dans les sulfures alcalins; il peut cependant arriver qu'une liqueur renfermant du cadmium ne précipite pas par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais que l'on retrouve ce métal dans la liqueur filtrée qui provient du traitement par ce réactif des sulfures formés sous l'action d'un courant d'acide sulfhidrique.

Le sulfure de cadmium est, en effet, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque à la température ordinaire. Si l'on verse quelques gouttes de ce réactif à une solution étendue de cadmium, on obtient d'abord le précipité jaune caractéristique de sulfure, mais il se dissout dans le sulfure alcalin qu'on ajoute en excès. Il en est demême si, après avoir formé d'abord le sulfure de cadmium par de l'hydrogène sulfuré, on le traite ensuite par du sulfhydrate d'ammoniaque : la liqueur devient limpide et le précipité disparaît complétement. Il n'y a pas lieu d'ailleurs d'atfribuer cette solubilité à la présence, dans le sulfhydrate d'ammoniaque, d'un petit excès d'ammoniaque : cette base, qui dissout avec facilité certains sels de cadmium, est sans action sur le sulfure, aux températures ordinaires.

— Sur quelques propriétés générales des sulfures métalliques; par MM. P. de Clermond et H. Guiot.

— Sur quelques points de l'organisation des bryozoaires. Note de M. L. Joliet.

— Sur la fécondation des echinodermes; par M. A. Giard.

— Des pyrophosphates en thérapeutique; leur mode d'action. Note de MM. Paquelin et Jolly, présentée par M. Claude-Bernard. — A la suite de nombreuses analyses et d'observations faites sur une personne en bonne santé, les auteurs concluent ainsi :

« Groupons ces résultats. De nos analyses il ressort :

1° Que la totalité du pyrophosphate ingéré pendant les repas a été éliminé par les voies urinaires sans avoir subi aucune transformation. Nous disons la totalité : en effet, sur

10 grammes de pyrophosphate ingérés, lesquels contenaient 2gr.8 d'acide pyrophosphorique, nous avons retrouvé 2gr.729 de cet acide, soit un déficit de 71 milligrammes, qui ont échappé à l'analyse, en raison de la délicatesse et du nombre des opérations qu'elle comporte ; quantité assez faible pour qu'on puisse n'en pas tenir compte.

2° Que l'addition, dans le régime alimentaire ordinaire, de 2 grammes par jour de pyrophosphate de soude a élevé de 840 centimètres cubes à 1110 centimètres cubes la moyenne des urines émises en vingt-quatre heures.

Ainsi, les pyrophosphates, loin d'être des reconstituants, comme on a pu le croire depuis près de trente ans, ne sont que des corps étrangers pour l'organisme, et l'ingestion de ces produits ne peut qu'accroître les dépenses de l'économie en raison du travail d'élimination qu'y nécessite leur présence.

Cependant, de nombreuses observations attestent l'efficacité des pyrophosphates comme reconstituants. Comment concilier ceci avec cela, ces attestations avec les résultats fournis par l'expérimentation ? Nous avons analysé huit échantillons de pyrophosphates, provenant de diverses maisons de droguerie ; or, les huit échantillons de ces pyrophosphates, qui nous avaient été livrés comme des produits de vente courante et parfaitement purs, contenaient une proportion d'acide phosphorique non transformé, variant de 5 à 30 pour 100 du poids de l'acide total.

L'explication que nous cherchons se trouve-t-elle dans l'état d'impureté des pyrophosphates du commerce ? Nous voulons bien le croire. »

— Sur l'action physiologique du pao-pereira ; par MM. Bochefontaine et C. de Freitas. — En résumé, le principe actif du pao-pereira (*Geissospermum læve*, Baillon) est un poison paralysant, qui paraît avoir pour action d'abolir les propriétés physiologiques de la substance grise nerveuse centrale et particulièrement de l'axe gris bulbo-médullaire.

— Sur les bactéridies charbonneuses. Note de M. Toussaint, présentée par M. Bouley.

SOURCES D'OXYDE DE CARBONE

Par M. Lorin,

Préparateur des cours de chimie industrielle et de physique générale, maître-adjoint de conférences à l'École centrale.

1. — L'oxyde de carbone est l'un des corps les plus interessants de la chimie organique par la variété des réactions dans lesquelles il intervient. On sait que, sous l'influence d'une haute température, le carbone réduit le gaz acide carbonique et le transforme en oxyde de carbone ; que, sous l'influence de l'acide sulfurique, l'acide formique se dédouble en eau et en oxyde de carbone, et l'acide oxalique en eau, en oxyde de carbone et en acide carbonique, cette dernière décomposition étant généralement indiquée pour obtenir, dans les laboratoires, le gaz oxyde de carbone ; on sait, enfin, que ce gaz a pris depuis plusieurs années une importance industrielle qui ne peut que s'accroître. Dans ce Mémoire, je me propose de m'occuper uniquement des expériences que j'ai faites et qui sont relatives à la génération de l'oxyde de carbone par l'acide formique libre ou combiné ; j'examinerai, d'une manière sommaire, les cas suivants :

1° Oxyde de carbone dans la décomposition du formiate d'ammoniaque ;

2° Dans celle de l'acide formique libre par l'acide sulfurique ;

3° Par celle de l'acide formique libre ou combiné, sous l'influence de l'acide oxalique déshydraté ou d'un alcool polyatomique proprement dit ;

4° Par la décomposition de l'acide oxalique déshydraté, sous l'action seule de la chaleur, ou par la décomposition de l'acide formique libre, sous l'influence de corps déshydratants,

tels que l'acide oxalique, les formiates ou acétates de potasse ou de soude, et, d'une manière plus générale, par les sels alcalins des premiers acides de la série grasse.

§ I. — Oxyde de carbone par le formiate d'ammoniaque (1)

II. — L'amide formique était encore inconnue lorsque M. Hofmann, appliquant la méthode classique qu'avait donnée MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, l'a obtenue en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther formique. Cependant, d'après M. Bérend, la formamide faisait exception au mode de production des amides par l'action de la chaleur sur le formiate d'ammoniaque. J'ai reconnu alors que cette exception n'existait pas, et que cette amide, dont l'existence avait échappé autrefois à Pelouze, non-seulement se rencontre parmi les produits de décomposition du formiate d'ammoniaque, mais que cette décomposition est en même temps le mode le plus facile de l'obtention de la formamide. Dans cette opération, l'apparition de l'oxyde de carbone est simultanée de celle de l'amide ; elle a lieu vers 150 degrés, et elle se montre de plus en plus abondante au fur et à mesure que s'élève la température, régulière et d'une pureté presque absolue jusqu'à la fin. Si l'on ne dépasse pas 180-109 degrés, l'acide cyanhydrique n'apparaît que comme produit tout à fait secondaire. Il est probable que l'oxyde de carbone provient de deux réactions simultanées : la décomposition de l'acide formique et celle de la formamide, d'après les équivalences :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2$$
$$C^2O^2AzH^3 = C^2O^2 + AzH^3.$$

Ainsi l'oxyde de carbone est produit, d'une manière constante, dans l'action de la chaleur seule sur le formiate d'ammoniaque. J'ai indiqué que ce même gaz s'obtient également dans la réaction du chlorhydrate d'ammoniaque avec les formiates de soude ou de chaux (1) dans la décomposition des oxalates d'ammoniaque, neutre ou acide, et plus tard dans la réaction d'un formiate et d'un sel ammoniacal quelconques (2).

§ 2. — Oxyde de carbone par l'acide formique

III. — L'acide formique, comme producteur de l'oxyde de carbone, par l'acide sulfurique, ne pouvait servir à cause de son prix élevé. On faisait alors dissoudre le gaz oxyde de carbone obtenu par l'acide oxalique dans le protochlorure de cuivre chlorhydrique, et l'on chauffait cette dissolution, alors qu'on voulait avoir de l'oxyde de carbone.

En donnant le procédé de préparation industrielle de l'acide formique (3), j'ai indiqué, comme application, cette facile obtention de l'oxyde de carbone : on mélange l'acide formique fourni par la glycérine, à 56 ou à un titre moins élevé, avec de l'acide sulfurique, et on chauffe le mélange que l'on peut conserver pendant plusieurs années, comme source permanente d'oxyde de carbone.

§ 3 — Oxyde de carbone par l'acide oxalique déshydraté en un alcool polyatomique proprement dit

IV. — J'ai vérifié que l'acide oxalique déshydrate, $C^4H^2O^8$, agit sur un alcool polyatomique proprement dit d'une manière analogue à celle de l'acide oxalique ordinaire, et qu'on obtient immédiatement, par une même opération, de l'acide formique très-concentré, à un titre supérieur à 90, en général. J'ai constaté également que l'acide formique est toujours accompagné d'eau, qui ne provient pas seulement de l'acide oxalique incomplétement déshydraté, mais de l'acide formique lui-même exerçant une réaction hydratrante par suite de réactions complexes (4).

---

(1) *Comptes-rendus*, 1864.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1870.
(3) *Comptes-rendus*, 1865.
(4) *Comptes-rendus*, 1876.

A la différence de l'acide oxalique ordinaire, l'acide oxalique déshydraté donne toujours, avec un alcool polyatomique, et après un certain nombre d'additions de cet acide, une action secondaire dans laquelle l'oxyde de carbone apparaît et se maintient indéfiniment. D'abord en très-petite quantité, 2 à 3 volumes pour 100 du gaz qui se dégage, il augmente bientôt avec de nouvelles additions d'acide oxalique déshydrité, et aussi avec la température toujours inférieure à 100 degrés. Cette variation dans le volume d'oxyde de carbone correspond à la richesse de l'acide formique qui passe, mais qui conserve un titre très-élevé. De tous les alcools polyatomiques, l'érythrite est le seul qui a fourni un gaz contenant une proportion d'oxyde de carbone à peu près constante; aussi l'acide formique obtenu par cet alcool s'est-il maintenu à un titre peu différent de 100. Je rappelle que l'oxyde de carbone n'apparaît jamais avec l'acide oxalique ordinaire et un alcool polyatomique qui réagissent normalement et en proportions équivalentes, à moins qu'on n'élève la température à 140 degrés.

V. *Caractéristique des formines.* — Les éthers formiques des alcools monoatomiques ne se décomposant pas dans les conditions ordinaires, par l'action seule de la chaleur, le dégagement constant d'oxyde de carbone par la décomposition des formines brutes devient une caractéristique nouvelle des alcools polyatomiques et de cette classe d'éthers. Cette propriété résulte surtout des expériences suivantes faites avec les formines, obtenues soit avec l'oxyde oxalique déshydraté, soit avec l'acide oxalique ordinaire.

Cas de l'acide oxalique déshydraté — Prenons pour exemple la glycérine. Si lorsque cet alcool polyatomique a servi à la production d'une grande quantité d'acide formique très-concentré, on fait une dernière addition d'acide oxalique (100 grammes), on constate alors que le gaz, qui est toujours un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, contient d'abord 5 pour 100 environ de ce dernier gaz; que cette proportion augmente et qu'elle atteint 10 pour 100 lorsqu'une quinzaine de litres de gaz se sont produits; qu'avec 20 litres l'oxyde de carbone atteint 50 pour 100, et augmente très-rapidement, tendant vers la limite 100, le gaz acide carbonique restant à l'état de traces, pendant le long temps que dure le dégagement gazeux, toujours obtenu à l'aide d'un bain d'eau salée. La richesse de l'acide formique décroît au fur et à mesure que la proportion d'oxyde de carbone augmente : de 80 pour 100 qu'elle était vers le dixième litre de gaz, elle est tombée à 73, à 65, et enfin à 54, lorsqu'on avait épuisé complètement l'action modérée de la chaleur sous le résidu de l'éthérification.

Quoique le produit final ne dégage plus que difficilement de l'oyyde de carbone, l'acide sulfurique en dégage encore : la richesse acide de ce produit, exprimée en acide formique, s'est trouvée de 25 pour 100. Le boursouflement du résidu a forcé de mettre fin à l'opération. Ce résidu constituait une matière noirâtre, visqueuse, ayant l'apparence de la glu; il contenait très-peu de glycérine et semblait présenter une sorte de goudron spécial.

Dans cette longue expérience, l'acide formique total n'a pas révélé la présence de produits allyliques, comme conséquence de la décomposition de la formine glycérique. Les autres alcools polyatomiques ont fourni des résultats tout à fait analogues à ceux qu'avait donnés la glycérine. Ainsi, une opération finale, faite avec la dulcite, a dégagé 75 litres de gaz dont les deux tiers étaient de l'oxyde de carbone.

Cas de l'acide oxalique ordinaire. — La distillation a été faite sur le produit résultant d'une saturation de la glycérine par l'acide formique de l'acide oxalique ordinaire, lorsqu'on obtient normalement de l'acide formique à 56 : ce produit contenait quelques centièmes d'acide formique libre, une proportion de cet acide combiné répondant à la monoformine, et des traces de formines supérieures et d'acide oxalique ou d'oxaline. La *distillation s'est maintenue de 130 à 135 degrés*, en dégageant une très-grande quantité d'oxyde de carbone exempt d'acide carbonique. Le dégagement gazeux s'est montré régulier pendant trois jours consécutifs, avec production simultanée d'eau, d'acide formique titrant 50 et exempts de composés allyliques. Le boursouflement du résidu a encore forcé de mettre fin à l'opération; ce résidu était analogue ou identique à celui qu'avait procuré l'acide oxalique déshydraté.

Les autres alcools polyatomiques, glycol, érythrite, mannite, dulcite, quercite, n'ont pas présenté d'exception aux phénomènes que je viens d'indiquer. En particulier, la monoformie

brute du glycol (70 grammes), contenant une assez notable proportion d'acide formique, s'est décomposée de 135 à 140 degrés, en dégageant 9 litres d'oxyde de carbone, avec quelques centimètres cubes d'acide carbonique par litre. Une nouvelle distillation, du produit total du récipient, n'a plus fourni de gaz ni de produit charbonneux.

VI. *Application des expériences qui précèdent à un nouveau mode de préparation de l'oxyde de carbone.* — Les expériences précitées ont été variées de plusieurs manières et répétées sur de nombreux échantillons, et en particulier sur des monoformines brutes conservées depuis la publication de mon Mémoire à l'Académie, sur *l'action réciproque de l'acide oxalique ordinaire et de la glycérine en* 1865. Je les résume dans ce nouveau mode de préparation de l'oxyde de carbone.

Lorsqu'on a saturé un alcool polyatomique proprement dit par l'acide formique, au moyen de l'acide oxalique ordinaire, si l'on maintient la formine brute à 135 degrés, on obtient un dégagement régulier et constant d'oxyde de carbone. On a la quantité maximum de ce gaz en inclinant la cornue tubulée vers la panse. On relie le col étiré de la cornue avec un petit flacon de liqueur alcaline, pour absorber les traces des acides formique et carbonique. Dans une opération avec la glycérine, j'ai obtenu plus de 60 litres de gaz oxyde de carbone. A propos de ce mode de préparation, il est utile d'insister sur le fait suivant : que la saturation d'un équivalent de glycérine est presque complète par la seule réaction d'un peu plus d'un équivalent d'acide oxalique ordinaire.

§ 4. — Oxyde de carbone par l'acide formique sous l''influence de corps déshydratants tels que l'acide oxalique déshydraté, les formiates et acétates de potasse ou de soude, et plus généralement par les sels alcalins des premiers acides de la série grasse (1).

VII. — On vient de voir que la réaction de l'acide oxalique déshydraté sur les alcools polyatomiques, se complique, surtout après un certain temps, de l'action déshydratante de l'acide ou de l'alcool polyatomique sur l'acide formique naissant de l'acide oxalique, ou sur la formine ou l'oxaline, la chaleur longtemps soutenue intervenant aussi. Il est probable que ces causes diverses exercent une influence simultanée sur la décomposition finale de l'acide formique en eau et en oxyde de carbone, dans ces cas variés d'éthérification. Quoi qu'il en soit, il était nécessaire d'étudier d'abord la décomposition des acides oxalique et formique, pour revenir ensuite à l'étude des formines et des oxalines.

VIII. *Décomposition, par la chaleur, de l'acide oxalique déshydraté.* — On sait que l'acide oxalique desséché se sublime à 165 degrés, et se décompose un peu au-dessus, en donnant (Türner) un peu moins de 5 volumes d'oxyde de carbone pour 6 volumes d'acide carbonique, propositions trouvées par Gay-Lussac, en opérant sur de l'acide partiellement sublimé. J'ai constaté que l'acide déshydraté, maintenu plusieurs jours à 110 degrés, se sublime en partie, en donnant à peine de liquide, faits d'accord avec la déshydratation de l'acide ordinaire; mais qu'en opérant au bain d'huile, *la décomposition se fait de la manière la plus nette en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, depuis le commencement jusqu'à la fin. Finalement, j'ai obtenu* 13$^{\text{lit.}}$ 598 *d'oxyde de carbone pour* 13$^{\text{lit.}}$ 434 *d'acide carbonique, la quantité d'eau recueillie correspondant d'ailleurs au volume d'oxyde de carbone produit*, et l'acide formique n'existant dans l'eau qu'à l'état de traces. Il me paraît inutile d'insister sur la rigueur de ces résultats pour admettre que l'équivalence

$$C^4H^2O^8 = C^2O^2 + C^2O^4 + H^2O^2$$

se trouve vérifiée anssi exactement que possible sur tout l'acide employé (2).

IX. *Action de l'acide oxalique déshydraté sur l'acide formique concentré.* — Ces deux corps

(1) *Comptes-rendus*, 1876.

(2) Dans toutes ces expériences, les gaz ont été recueillis sur une solution saturée de sel marin.

réagissent, et vers 105 degrés le rapport des volumes d'acide carbonique et d'oxyde de carbone a été constamment compris entre 1 2 et 30. Le volume de l'oxyde de carbone a donc toujours été en excès sur celui de l'acide carbonique, contrairement à ce qui a lieu dans tous les cas de la décomposition de l'acide oxalique par la chaleur, le maximun de l'oxyde de carbone, qui est l'unité, n'étant atteint, comme je viens de le dire plus haut, que pour l'acide oxalique déshydraté et à une température convenable. C'est évidemment l'acide formique, décomposé par l'acide oxalique, qui a fourni la proportion notable d'oxyde de carbone en excès.

X. *Action des formiates de potasse ou de soude sur l'acide formique concentré.* — Lorsqu'on ajoute en proportions équivalentes de l'acide formique concentré à du formiate de potasse desséché à 150 degrés, et qu'après repos on soumet le biformiate résultant à l'action de la chaleur, on constate, vers 100 degrés, la fusion du sel et un commencement de décomposition en eau, en oxyde de carbone et en acide formique. Accentuée vers 130-135 degrés, cette décomposition devient notable et régulière vers 150-155 degrés. Le dégagement de l'oxyde de carbone pur est simultané de la production de l'acide formique aqueux : il cesse lorsque l'acide formique n'apparaît plus. Les phénomènes se reproduisent absolument les mêmes par l'addition répétée d'une nouvelle proportion d'acide formique concentré au formiate de potasse qui a déjà servi. La quantité d'oxyde de carbone produite est considérable, puisque le titre variable et croissant de l'acide formique a été moyennement, dans une opération, de 50 pour 100. Et, pour citer un exemple, avec 42 grammes d'acide à 98, on a eu, par une seule opération sans cohober, plus de 11 litres d'oxyde de carbone. On peut donc rapprocher la décomposition de l'acide formique par le formiate de potasse, de sa décomposition par l'acide sulfurique concentré ou par l'acide oxalique déshydraté. La décomposition du biformiate de potasse, exprimant ce fait, se formulerait

$$C^2HKO^4, C^2H^2O^4 = C^2HKO^4 + C^2O^2 + H^2O^2.$$

Les résultats sont identiques avec le formiate de soude déshydraté. Dans quatre opérations faites en cohobant successivement l'acide formique de moins en moins riche, on a toujours constaté un dégagement de chaleur de l'acide avec le sel, dégagement qui va en diminuant à chaque opération. Après repos du mélange, la décomposition du biformiate de soude s'est faite à peu près à la même température, 150 degrés. La proportion d'oxyde de carbone doit aller également en diminuant, ce que l'on constate, en effet. Enfin, après la quatrième opération, le poids du formiate de soude n'avait presque pas changé.

Le formiate de baryte et d'autres formiates donnent avec l'acide formique un moindre dégagement de chaleur ; l'acide formique surnage et s'obtient intégralement par distillation, sans formation d'oxyde de carbone, même en élevant la température jusqu'à 160 degrés. J'ai réservé l'étude du formiate d'ammoniaque.

XI. *Acétates de potasse ou de soude et acide formique concentré.* — Le mélange fait avec l'acétate de potasse a fourni un dégagement de chaleur de 10 à 55 degrés. Le sel résultant commence à se décomposer vers 135 degrés, et se décompose régulièrement vers 153 degrés en produisant, d'une manière constante, de l'oxyde de carbone encore en quantité notable avec élimination des acides formique et acétique aqueux. L'action hydratante de l'acide formique, dans ce cas particulier, m'a semblé digne d'être signalée.

L'acétate de soude déshydraté agit de même ; mais comme pour les formiates, les autres acétates, en général, agissent peu ou n'agissent pas. D'autres sels de potasse ou de soude, à acides gras, ont donné des résultats analogues, en sorte que cette production d'oxyde de carbone, au moyen de l'acide formique par l'intervention des premiers termes des acides gras à base alcaline, serait une caractéristique réciproque de ces acides et de ces bases.

XII. — C'est certainement un fait remarquable que cette décomposition de l'acide formique, *à l'état libre,* sous l'influence principalement des formiates et des acétates alcalins, agissant par une action déshydratante analogue à celle des acides sulfurique et oxalique déshy-

draté, et à *l'état latent* dans les formines brutes sous l'influence probable de l'alcool polyatomique qui se régénère ou subit diverses modifications. On ne peut s'empêcher de faire ce rapprochement que, dans ces deux cas, les températures 135 et 150 degrés se rencontrent d'une manière constante et, en quelque sorte, caractéristique de la décomposition de l'acide formique.

XIII. *Nouveau mode de préparation de l'acide formique concentré.* — La stabilité relative de l'acide oxalique déshydraté, mise en évidence par les résultats de son action sur les alcools polyatomatiques, devait faire penser à l'utiliser à la place de l'acide sulfurique pour obtenir, à l'aide d'un formiate, de l'acide formique très-concentré. En particulier, le formiate de baryte a fourni de l'acide à 92.5; mais les résultats les meilleurs ont été obtenus à l'aide du formiate de soude. Dans une première opération, *le mélange des deux corps bien déshydratés et en poudre, fait par parties, a été chauffé au bain-marie, et on a eu presque la quantité théorique d'un acide formique titrant 99.* De l'oxyde de carbone apparaît en petite quantité au commencement de la réaction, qui présente une grande analogie avec celle de la préparation de l'acide nitrique ordinaire. Ce nouveau mode de production de l'acide formique concentré établit une analogie de plus entre l'acide oxalique déshydraté et l'acide sulfurique, analogie qui fait ainsi rentrer la préparation de l'acide formique concentré dans les cas ordinaires.

XIV. *Influence des proportions d'acide oxalique ordinaire réagissant sur la glycérine.* — Parmi beaucoup d'expériences inédites, qui se rattachent au sujet de cette Note : *Sources d'oxyde de carbone*, les suivantes viennent à l'appui de la génération de l'oxyde de carbone par les formines des alcools polyatomiques; elles mettent en évidence l'influence des proportions de l'acide oxalique sur la glycérine, et la différence des produits que l'on obtient lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur la formine formée en présence d'un excès de glycérine.

Dans quatre cornues contenant chacune quatre équivalents de glycérine, on a fait réagir simultanément 1, 2, 3, 4 équivalents d'acide oxalique ordinaire, à peu près pendant le même temps et dans le même bain-marie d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât presque plus d'acide carbonique. L'eau de cristallisation de l'acide oxalique et l'eau d'éthérification étaient ainsi éliminées, avec une très-faible proportion d'acide formique. On a alors soumis à une distillation ménagée, au bain d'huile, les quatre résidus et l'on a obtenu les résultats qui sont indiqués dans le tableau suivant :

ÉQUIVALENTS D'ACIDE OXALIQUE ET DE GLYCÉRINE		TEMPÉRATURE DE LA DÉCOMPOSITION	VOLUME TOTAL D'ACIDE CARBONIQUE EN CENTIMÈTRES CUBES	VOLUME TOTAL D'OXYDE DE CARBONE EN CENTIMÈTRES CUBES	PRÉSENCE DE PRODUITS ALLYLIQUES
1 d'acide.	4 de glycérine.	180 à 190 degrés.	1,000	10,300	Existent.
2 —	*Idem.*	160 à 175 —	615	18,900	Traces.
3 —	*Idem.*	140 à 150 —	295	18,400	*Idem.*
4 —	*Idem.*	135 à 145 —	140	20,000	0

La dernière ligne horizontale fait ressortir l'identité des résultats que donne une monoformine obtenue dès le commencement de l'action de l'acide oxalique avec une monoformine obtenu par l'action répétée de l'acide oxalique, pour avoir normalement de l'acide formique à 56 ($C^2H^2O^4$, 4HO).

Ces études sur les sources d'oxyde de carbone et sur les alcools polyatomiques sont continuées au laboratoire des hautes études de l'Ecole centrale des arts et manufactures.

REVUE DE PHYSIQUE

Par M. R. Radau.

Magnétisme du nickel et du cobalt.

M. W. Hankel a pu récemment mesurer le pouvoir magnétique du nickel et du cobalt sur deux échantillons de ces métaux qui avaient été préparés par M. le professeur Winkler pour l'Exposition universelle de 1867, et qui, grâce aux précautions employées, sont chimiquement purs, homogènes et exempts de bulles (1).

Ce sont deux barres d'environ 17 centimètres de longueur et de 4 centimètres de largeur; la barre de nickel a une épaisseur de 14 millimètres, la barre de cobalt 11 ou 12 millimètres. On les a aimantées à l'aide d'une bobine, et leur pouvoir magnétique a été comparé à celui de deux barres de fer qui avaient exactement les mêmes dimensions. La densité du fer était 7.8, celle du nickel 8.5, celle du cobalt 7.2; aucun de ces trois métaux ne montrait de magnétisme rémanent après la cessation du courant. Voici les pouvoirs magnétiques observés, à volume égal :

	POUVOIRS MAGNÉTIQUES	
Intensité du courant.	Nickel.	Fer.
455	133	239
243	106	127
122	61	64
63	32	33
33	17	16
19	10	10
Intensité du courant.	Cobalt.	Fer.
460	91	241
245	58	129
124	33	65
65	17	34
33	8	17
19	4	10

On voit que, pour des courants faibles, le pouvoir magnétique du nickel égale celui du fer doux.

M. Wild, a, de son côté, mesuré le pouvoir magnétique d'une lame de nickel qui avait près de 16 centimètres de longueur, 1 centimètre de largeur et une épaisseur de 2 millimètres (2).

Cette lame, fraîchement aimantée et soutenue à son milieu par une chape d'agate posée sur un pivot, était comparée à une lame d'acier, également aimantée, et dont les dimensions étaient à peu près les mêmes. En divisant les moments magnétiques des deux lames par leur poids, M. Wild a trouvé les résultats suivants, rapportés à l'unité-poids :

Nickel..................	188,000
Acier....................	368,000

Pour l'acier au tungstène, il avait trouvé des nombres compris entre 447,000 et 594,000. Au bout de deux jours, le pouvoir magnétique du nickel était tombé à 170,000 : il avait donc diminué de 10 pour 100; au bout de deux mois et demi, la perte était de 30 pour 100, tandis que l'acier avait à peine perdu 3 pour 100 de son pouvoir magnétique.

Le magnétisme temporaire qu'une bobine excitait dans le nickel était égal à deux fois son

(1) *Annales de Poggendorff-Wiedemann*, 1877, n° 6.

(2) *Beiblætter zu den Annalen*, etc., 1877, n° 7.

magnétisme permanent; il était égal à la moitié du magnétisme temporaire de l'acier dur et au quart de celui du fer doux.

Chaleur des rayons lumineux.

Dans un Mémoire intitulé : *Researches on actino-chemistry*, M. W. Draper s'efforce de démontrer que le pouvoir calorifique des rayons lumineux est indépendant de la longueur d'onde. Il faisait tomber sur une pile de Melloni, tour à tour, la partie du spectre comprise entre la raie A (longueur d'onde 7604) et la raie D (longueur d'onde 5892), — et le spectre visible tout entier, compris entre les raies A et H_2 (longueur d'onde 3933). La partie comprise entre A et D représente à peu près la moitié de l'étendue du spectre visible. En se servant successivement de prismes de sel gemme, de flint, de sulfure de carbone et de quartz, M. Draper a toujours trouvé que l'effet calorifique, dû à la moitié du spectre comprise entre A et D était la moitié de l'effet total; les rapports observés ont varié entre 0.48 et 0.53. On peut en conclure que la région très-réfrangible, qui s'étend depuis D jusqu'à H, produit autant d'effet que la région comprise entre A et D.

De son côté, M. Lamansky a publié, dans les *Annales de Poggendorff*, des recherches sur la distribution de la chaleur dans le spectre solaire. M. Lamansky a réussi à mettre en évidence les bandes froides ou minima d'intensité dont l'existence avait été déjà signalée par d'autres observateurs dans la région de la chaleur obscure. Il s'est servi à cet effet d'une pile linéaire, très-sensible, à laquelle les rayons arrivaient par une ouverture dont la largeur ne dépassait pas $\frac{1}{4}$ de millimètre. Les minima constatés par M. Lamansky, dans la région infra-rouge, sont au nombre de trois; ils séparent quatre maxima. La position et l'intensité relatives de ces bandes varient un peu avec les circonstances atmosphériques.

M. Lamansky a encore cherché si le spectre calorifique de la chaux incandescente n'offrait pas des minima analogues; il n'y a trouvé rien de pareil. On pouvait s'y attendre, car les bandes froides sont nécessairement des bandes d'absorption, comme les bandes sombres du spectre visible.

Influence de la lumière sur les bactéries.

L'un des derniers numéros du journal anglais *Nature* (numéro du 12 juillet) renferme une intéressante communication de MM. Arthur Downes et T.-P. Blunt concernant l'influence que la lumière peut exercer sur le développement des bactéries. Des expériences poursuivies pendant plusieurs mois ont conduit MM. Downes et Blunt aux conclusions suivantes :

La lumière est nuisible au développement des bactéries, elle peut, dans certains cas, l'arrêter complétement.

Pour que cette influence se manifeste, il faut avoir recours aux rayons solaires directs. Les conditions qui neutralisent cette influence sont les mêmes qui favorisent d'ordinaire les fermentations et la putréfaction.

Un liquide propre à nourrir des bactéries ne perd pas cette propriété par l'insolation; il paraît seulement que la lumière détruit les germes qu'il contient au moment où il est exposé au soleil.

Les deux expérimentateurs se proposent de continuer les recherches qui ont donné ces premiers résultats; ils les étendront notamment aux autres phénomènes de fermentation et aux champignons microscopiques en général. Si leur découverte se confirme, elle aura une grande portée au point de vue de la biologie.

Théorie des résonateurs.

Dans un travail publié en 1871, M. Strutt, de Cambridge, avait étudié l'influence que la forme de l'orifice exerce sur le son propre d'un résonateur, et il avait comparé les résultats

de ses calculs avec ceux que lui avait donnés l'observation directe (1). Ces recherches ont été reprises tout récemment par M. Grinwis, qui a simplifié et rectifié sur plus d'un point la théorie ébauchée par M. Strutt (2). Parmi les résultats obtenus par M. Grinwis, nous citerons d'abord la formule qui donne la hauteur n du son propre d'un résonateur en fonction de sa capacité S et du diamètre d de l'orifice circulaire, que l'on suppose très-petit par rapport aux dimensions du résonateur ; cette formule est la suivante :

$$n = \frac{a}{2\pi}\sqrt{\frac{d}{S}}$$

La constante a est la vitesse du son dans l'air. Pour un résonateur sphérique du rayon R, on aurait à très-peu près :

$$n = \frac{a}{9R\sqrt{r}}$$

en désignant par r le rapport du diamètre de la boule (2 R) à celui de l'orifice (d). Mais l'on suppose toujours que r est un nombre assez grand. — On voit que la formule est d'accord avec la loi de Savart, d'après laquelle la hauteur du son propre des masses d'air de forme semblable est inversement proportionnelle à la dimension linéaire de ces masses. M. Grinwis conclut encore de sa formule que les premiers harmoniques d'un son qui répond au son propre du résonateur sont renforcés par ce dernier, si l'orifice est petit par rapport à la longueur d'ondes de ces harmoniques. Dans ce cas, le résonateur possède donc des sons supérieurs harmoniques.

Dans la même hypothèse d'un orifice *relativement* petit, on trouve que le renforcement qu'un son éprouve dans le résonateur est directement proportionnel à sa longueur d'onde et au diamètre de l'orifice. Il s'ensuit que le son qui répond au son propre du résonateur est renforcé avec beaucoup plus d'énergie que ses harmoniques (qui ont des longueurs d'onde plus petites). Les harmoniques se trouvant ainsi affaiblies par rapport au son fondamental, le timbre du son renforcé paraîtra moins *plein*, il se rapprochera de celui des sons simples. — M. Grinwis trouve enfin que le renforcement augmente avec le volume du résonateur, ce qui est d'accord avec l'expérience.

Traité d'électricité statique (3).

Par M. E. Mascart,
Professeur de physique au Collége de France.

Le *Traité d'électricité statique* de M. Mascart est un de ces livres qui marquent une étape dans le développement d'une science. En le lisant, on s'aperçoit combien, sur cette matière, l'enseignement selon les programmes est arriéré. Mais l'enseignement, et l'on ne saurait lui en faire un reproche, attend, pour combler ses lacunes, que de bons traités spéciaux aient coordonné les faits nouveaux, et dégagé de toute obscurité les découvertes nouvelles en les rattachant méthodiquement à l'ensemble des faits acquis et incontestés qui nous sont familiers.

La grande nouveauté, dans ce *Traité d'électricité*, c'est que tout y repose sur l'application systématique de la théorie du potentiel. Le potentiel (ou la *tension* de Volta) est pour les forces électriques ce que la température est pour la chaleur; ce simple rapprochement fait comprendre de quelle importance est la considération de cet élément, et quelle clarté elle apporte dans l'étude des phénomènes.

L'état d'équilibre est caractérisé par un potentiel constant. Les surfaces de niveau, où le potentiel à une valeur constante, sont analogues aux lignes ou surfaces isothermes. Ce sont

---

(1) On the theory of resonance. *Phil. Trans.*, 1871. C'est probablement John-William Strutt, baron de Raleigh, qui vient de publier le premier volume de sa *Théorie dû son* (Londres, Mac-Millan).

(2) Théorie des résonateurs. *Archives néerlandaises*, t. VIII ; *Annales de Poggendorff*, 1877, n° 2.

(3) 2 vol. in-8°. — Chez Masson.

les différences des potentiels qui produisent les mouvements de l'électricité, comme les différences de température produisent les flux de chaleur.

Pour tous les points de l'intérieur d'un conducteur chargé d'électricité positive, le potentiel a une valeur constante, puis il diminue à partir de la surface. Si l'on coupe le corps par un plan, les valeurs du potentiel aux différents points de ce plan peuvent se représenter par des perpendiculaires dont les sommets formeront une sorte de carte topographique en relief, où la section du conducteur sera figurée par un plateau, à partir duquel le niveau ira en s'abaissant dans tous les sens. S'il y a plusieurs corps conducteurs en présence et qu'ils soient coupés par le plan, la carte topographique présentera autant de plateaux, de hauteurs différentes, séparés par des vallées plus ou moins profondes.

Si divers conducteurs sont en communication, l'électricité se partage entre eux de manière que le potentiel ait la même valeur pour tous les points intérieurs: l'équilibre s'établit donc par l'égalisation du potentiel, comme l'équilibre calorifique s'établit par l'égalisation de la température dans un système de corps qui se touchent, ou comme l'équilibre hydrostatique s'établit dans un système de vases communiquants par l'égalisation du niveau dans tous les vases.

Le potentiel V d'un conducteur chargé d'une quantité M d'électricité est égal à $\frac{M}{C}$, si nous désignons par C la *capacité électrique* du conducteur, c'est-à-dire la quantité d'électricité qui serait nécessaire pour lui donner un potentiel égal à l'unité. En établissant une communication lointaine entre deux conducteurs qui ont les potentiels V, V' et les capacités C, C', on peut les amener au même potentiel V'' déterminé par l'équation

$$V''(C + C') = VC + V'C'.$$

On voit qu'il existe entre les potentiels et les capacités électriques des deux conducteurs réunis la même relation qu'entre les températures et les capacités calorifiques dans le mélange de deux corps à des températures différentes; on peut, en effet, supposer que $C + C'$ signifie la capacité totale du mélange (c'est-à-dire sa valeur en eau), V'' sa température finale, tandis que C, C' sont les capacités, et V, V' les températures initiales des deux corps (les produits VC représentent les quantités de chaleur qu'ils dégageraient si on les ramenait à zéro). La différence entre les deux genres de phénomènes est que la capacité électrique d'un conducteur dépend de sa forme, et, pour des formes semblables, est proportionnelle aux dimensions linéaires, tandis que la capacité calorifique d'un corps est proportionnelle à son poids.

Ce qui précède suffit à montrer qu'il existe une corrélation étroite entre les problèmes d'électrométrie et les problèmes de calorimétrie, et que les premiers se simplifient beaucoup lorsqu'on a toujours cette analogie présente à l'esprit. M. Mascart a tiré un excellent parti de ce rapprochement et de la notion de capacité électrique, fécondée notamment par les remarquables travaux de sir W. Thomson. Mais ce n'est pas seulement au point de vue de la théorie que son ouvrage marque un véritable progrès : il n'est pas moins instructif en ce qui concerne les méthodes expérimentales, et surtout les procédés de mesure, que les ingénieux électromètres de M. Thomson ont permis d'amener à une précision inespérée.

Grâce à ces nouveaux procédés, toutes les conséquences des théories mathématiques ont pu être sérieusement vérifiées; on a pu retrouver expérimentalement les lois des capacités, celles des phénomènes d'influence, de condensation, etc., et démontrer l'identité des phénomènes produits par le courant des piles avec les phénomènes électrostatiques. La ligne de démarcation entre le domaine de l'électricité statique et celui de l'électricité dynamique tend ainsi à s'effacer de plus en plus; l'analogie frappante qui existe notamment entre les effets des machines de Holtz et ceux des appareils d'induction ne permet plus de séparer les deux domaines. Aussi le cadre de M. Mascart est-il beaucoup moins restreint que ne le ferait supposer le titre de son ouvrage : les piles et les machines d'induction y occupent une place assez large, et il est bon de faire remarquer à ce sujet que M. Mascart a complétement réhabilité l'électricité de contact, dont l'existence est suffisamment démontrée par les recherches les plus récentes, et contre laquelle les expériences de Faraday sont invoquées à tort.

Je ne pourrais donner ici un aperçu, même très-abrégé, du contenu de l'ouvrage de M. Mascart; il suffit de dire qu'on y trouve l'exposé complet des résultats qui se dégagent des tra-

vaux des Riess, Wiedemann, Thomson, Gaugain, Hankel, Kohlrausch, de La Rive, etc., coordonnés méthodiquement et analysés avec une remarquable clarté. Il est à prévoir que le *Traité d'électricité statique* de M. Mascart exercera la plus heureuse influence sur l'enseignement de cette branche de la science, et il faut souhaiter que des ouvrages du même ordre viennent mettre à la portée du grand nombre les progrès réalisés dans les autres branches, car il est très-difficile de s'en faire une idée nette à l'aide des mémoires dispersés dans les recueils périodiques.

Le Ciel. — Notions élémentaires d'astronomie physique (1).

Par M. Amédée Guillemin.

Le livre de M. Amédée Guillemin, dont les éditions successives attestent le succès mérité, n'est pas seulement un ouvrage de luxe, c'est un véritable traité d'astronomie physique sérieusement conçu, élaboré avec un soin consciencieux, et qui s'est visiblement perfectionné à mesure que grandissait son succès. C'est un livre populaire dans le meilleur sens du mot; mais les astronomes de profession trouveront à s'y instruire, car M. Guillemin a consulté bien des mémoires originaux, il s'est mis en rapports personnels avec beaucoup d'astronomes, et il a notamment trouvé moyen d'incorporer dans son ouvrage de beaux dessins qu'on trouverait difficilement ailleurs.

La découverte de l'analyse spectrale a jeté comme un ferment nouveau dans les études d'astronomie physique. Depuis quinze ans, le soleil, les comètes, les étoiles et les nébuleuses sont examinés presque chaque jour à l'aide du spectroscope par une foule d'observateurs habiles, et l'on voit surgir des établissements nouveaux, spécialement consacrés à ce genre de recherches et pourvus de tout un attirail d'instruments ingénieux. La moisson a été riche, et l'on s'en aperçoit en parcourant l'ouvrage de M. Guillemin, où toutes les acquisitions de la science ont été enregistrées dès qu'elles ont été connues. En même temps, l'étude directe de la surface de la lune et des planètes a fait un grand progrès, et des spéculations curieuses sur la constitution de l'univers se sont produites de divers côtés, — non pas des rêveries, mais des recherches appuyées sur les données les moins contestables. Tout cela se reflète dans le livre de M. Guillemin, qui donne vraiment une idée exacte du niveau actuel de nos connaissances touchant le système solaire et le monde sidéral.

Je n'entreprendrai pas ici d'analyser ce livre, qui embrasse dans son cadre toute une vaste science; il suffit de le recommander à tous ceux qui aiment l'astronomie. La clarté et la précision du langage qui distinguent tous les livres de M. Guillemin, la simplicité qu'il sait mettre dans ses explications, sont des qualités précieuses surtout lorsqu'il s'agit d'aborder des sujets comme ceux qui sont traités ici. Les planches, dont quelques-unes sont splendides, et les nombreuses figures insérées dans le texte, — complément obligé d'un traité d'astronomie physique, — ne laissent rien à désirer. On constate avec plaisir que la photographie commence à venir puissamment en aide aux astronomes, et à remplacer avec avantage le dessinateur. Les planches qui représentent les *montagnes de la lune* ou *les taches et facules du soleil*, d'après des photographies obtenues par M. Warren de La Rue, par M. Janssen, etc., en fournissent la preuve. Mais la planche la plus belle est sans contredit celle qui représente la *structure d'une tache solaire*, et qui est le *fac-simile* d'un dessin d'un astronome américain, M. Langley. Les filaments de la pénombre et du noyau y sont rendus avec une finesse merveilleuse. C'est, comme l'a dit M. Langley, un dessin typique, réunissant les détails caractéristiques observés par lui sur une grande tache solaire, du 23 au 25 décembre 1873; il produit l'effet d'une révélation.

C'est ainsi que M. Guillemin nous fait faire une promenade vraiment attrayante et instructive à travers les merveilles des mondes célestes, et il faut souhaiter qu'il inspire à quelques-uns de ses lecteurs le goût sérieux de l'astronomie.

(1) 5[e] édition, entièrement refondue et considérablement augmentée, contenant 62 grandes planches et 361 vignettes insérées dans le texte. — Paris, 1877. Hachette et Comp.

NOUVELLES MATIÈRES COLORANTES

A Monsieur le Docteur QUESNEVILLE, *rue de Buci, nº 12, à Paris.*

Paris, le 9 août 1877.

Monsieur,

Dans votre dernier numéro, vous publiez un travail de M. Reverdin sur quelques matières colorantes dérivées de la benzyle et de la méthylrésorcine, et en général sur les produits de substitutions alcooliques de la résorcine et de leurs phtaléïnes.

Nous croyons devoir vous faire remarquer que nous avons déjà signalé, dans notre brevet, en date du 7 juillet 1876, et dans les additions, les matières colorantes de la méthyle et de la la benzylrésorcine, ainsi que leurs phtaléines.

Du reste, Monsieur, nous vous envoyons ci-joint une copie des brevet et additions, en vous priant de vouloir bien la publier.

Veuillez agréer, etc. ED. WILM, G. BOUCHARDAT et CH. GIRARD.

Brevet pris le 7 juillet 1876, sous le nº 113695, par MM. Ed. Wilm, G. Bouchardat et Ch. Girard.

Nous faisons réagir, en chauffant entre 150 et 250 degrés, les acides diatomiques, tels que l'acide oxalique, lactique, citrique, camphorique, succinique, phtalique, sur les phénols et diphénols, par exemple sur la résorcine et l'acide phtalique. Sur les produits de la réaction, on fait réagir une solution d'hypochlorite ou d'hypobromite alcalins. Nous chauffons vers 200 degrés un mélange de $1^{k}.400$ de résorcine et de 1 kilogramme d'acide phtalique anhydre, de manière à obtenir la fluorescéine phtalique.

Nous dissolvons cette dernière dans une petite quantité de lessive de soude, puis nous ajoutons peu à peu 56 litres d'une solution de 1.4 densité d'hypochlorite de soude pour 1 kilogramme de fluorescéine; nous saturons et précipitons par un acide; il se dégage de l'acide carbonique, et on constate à l'odeur la présence du chloroforme.

Nous filtrons et lavons le précipité à l'eau; on recueille sur un filtre une matière colorante dont les solutions aqueuses, légèrement alcalines, présentent un dichroïsme jaune vert par réflexion, et rose par transparence. Pour teindre, il suffit de tremper la soie dans le bain légèrement acidulé, en maintenant la température vers 60 degrés. La soie ainsi teinte présente la fluorescence de la solution.

Nous appelons cette matière *l'auréosine,* pour rappeler à la fois son aspect et son analogie avec l'éosine.

Nous obtenons encore de nouvelles matières colorantes en chauffant, par exemple, l'auréosine avec l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau. On chauffe à l'ébullition; il est facile de surveiller la marche de la réaction en trempant un mouchet de soie dans la liqueur, on arrête aussitôt que l'on a obtenu la nuance, on précipite par le sel marin, puis on recueille sur un filtre; la matière colorante est soluble dans les alcalis et, entre autres, dans l'ammoniaque qu'elle colore en rouge cramoisi intense. Pour teindre avec cette matière, que nous appelons *rubéosine*, on verse la solution ammoniacale dans l'eau, on acidule et teint à l'ébullition. On obtient sur soie et sur laine des teintes feu écarlate.

Nous avons également fait réagir sous pression sur la résorcine les bromures, chlorures d'éthylène, de méthyl, de benzile, d'amyle, de térébenthine. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, on obtient ainsi de nouveaux produits qui donnent des matières colorantes lorsqu'on les traite comme il a été dit ci-dessus, et qui, pour quelques-unes d'entre elles, peuvent même être employées directement comme matière colorante.

En résumé, nous entendons breveter :

1° Le nouveau procédé décrit ci-dessus, basé sur l'action des hypochlorites et hypobromites, sur les dérivés de la résorcine énumérés dans l'exposé du brevet ;

2° Les matières colorantes qui en dérivent.

Paris, le 7 juillet 1876.

Signés : Ed. Wilm, G. Bouchardat, Ch. Girard.

Addition au brevet pris, sous le n° 113695, pour la préparation de nouvelles matières colorantes, le 7 juillet 1876, par MM. Ed. Wilm, G. Bouchardat et Ch. Girard.

Dans notre brevet, nous avons décrit des matières colorantes obtenues au moyen des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur les fluorescéines; nous y avons décrit plus spécialement les matières colorantes préparées avec les hypochlorites, ainsi que celles qui en dérivent par l'action de l'acide nitrique.

Ces matières colorantes étant plus jaunes que celles préparées avec les hypobromites, nous les désignons pour les distinguer : les premières, sous le nom *d'auréosine* et *rubéosine jaunes*, et les secondes, sous celui *d'auréosine* et *rubéosine rouges*.

Nous obtenons, du reste, des matières colorantes similaires aux auréosines et rubéosines, en faisant réagir les alcalis en solution alcoolique, ou, mieux, un sel alcalin combiné à un acide faible, tel que l'acétate de potasse ou de soude, en présence d'un excès d'acide acétique sur l'éosine ou phtalime bromée de la résorcine. La réaction s'effectue très-régulièrement en trois ou quatre heures, sous pression à la température de 200 à 250 degrés. Du bromure de potassium se trouve mis en liberté, et la nouvelle matière colorante teint la soie et la laine en nuance analogue à l'auréosine. Cette matière colorante oxydée donne, comme l'auréosine, des matières analogues ou identiques à la rubéosine.

Cette méthode est générale et s'applique au traitement de toutes les combinaisons chlorées, bromées et iodées de la résorcine avec les acides bibasiques, tels que les acides oxalique, tartrique, citrique, succinique, camphorique, etc.

Elle s'applique également aux matières colorantes méthylées, éthylées, acétylées de l'éosine, primerose, etc.

Enfin, on peut encore faire réagir sur les phtaléines, les hypochlorites, les hypobromites et les hypoiodites en présence d'un sel de cobalt, et maintenir la réaction suivant le degré d'oxydation que l'on veut atteindre. On arrive encore au même résultat en faisant réagir sur la solution acétique d'éosine ou de primerose un corps oxydant, comme l'acide chromique : ce dernier procédé est pourtant moins avantageux.

Les auréosines et rubéosines chauffées avec les chlorures, iodures ou bromures de méthyle, d'éthyle, d'amyle, de benzyle, d'acétyle et de benzoïle, donnent également de nouvelles matières colorantes.

Dans cette addition, nous entendons nous réserver la méthode décrite et qui permet d'arriver à un résultat identique à celui fourni par l'emploi des hypochlorites et des hypobromites alcalins.

Paris, le 26 juillet 1876.

Addition au brevet pris, sous le n° 113695, pour la préparation de nouvelles matières colorantes, le 7 juillet 1876, par MM. Ed. Wilm, G. Bouchardat et Ch. Girard.

Dans notre brevet et addition, nous avons décrit l'action des hypochlorites et des hypobromites en général sur les produits résultant de la combinaison des acides bibasiques avec les phénols et les diphénols. La première addition a pour but de compléter cette réaction en l'étendant aux réactions pouvant engendrer les dérivés oxygénés du chlore ou du brôme. C'est ainsi que nous obtenons des matières colorantes en faisant réagir, par exemple, sur la fluorescéine (combinaison de résorcine et d'acide phlatique anhydre) un mélange de chlorate

ou de bromate, et d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, ou enfin d'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique ou bromhydrique). La composition des produits, ainsi que leur nuance, variera suivant les proportions employées, soit dans la composition de l'eau régale, soit dans celle du mélange chlorurant ou bromurant.

Nous employons de préférence pour

Fluorescéine (phtaléine de la résorcine)........	1 kilogramme.
Chlorate de potasse............................	$1^{kil}.500$
Acide chlorhydrique ordinaire..................	*Q. S.*

L'action doit se faire à froid, et le chlorate doit être ajouté peu à peu.

Nous obtenons des matières colorantes analogues aux rubéosines en faisant réagir à froid l'acide nitrique concentré sur ces matières colorantes en solution alcaline.

L'action de l'acide nitrique concentré à froid sur une solution alcaline d'éosine (fluoreséine tétrabromée de la résorcine) donne également des matières colorantes rouges analogues aux rubéosines,

Enfin, nous avons obtenu des matières colorantes présentant à peu près les mêmes caractères que celles préparées par substitution d'un radical alcoolique dans les auréosines et les rubéosines, en faisant réagir directement les hypochlorites et les hypobromites sur les mélanges donnant des dérivés oxygénés du chlore ou du brome, sur les phtaléines, fluorescéines méthylées, éthylées, acétylées, benzylées et benzoïlées des phénols et diphénols, et, entre autres, celles de la résorcine.

En résumé, nous entendons réserver :

1° L'action des mélanges pouvant fournir les dérivés oxygénés du chlore ou du brome sur les produits résultant de l'action des acides bibasiques sur les phénols et diphénols, comme par exemple, la résorcine et ses dérivés alcooliques ou acétylés.

2° L'action de l'acide nitrique sur les auréosines, rubéosines, ainsi que sur les éosines et leurs dérivés alcooliques ou acétylés.

Paris, le 25 septembre 1876.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES

76, rue de Rennes.

La sixième session pour l'avancement des sciences a lieu, cette année, au Havre, et s'est ouverte le 23 août dernier, sous la présidence de M. Broca. La *Revue scientifique*, dans son numéro du 11 août dernier, a donné le programme des travaux très-nombreux qui y seront présentés.

Comme cela a lieu chaque année, avec une régularité remarquable, a paru, un mois avant la réunion de la session, le compte-rendu de la session précédente.

Or, ce *compte-rendu* est un énorme et magnifique volume de 1200 pages avec 17 planches hors texte, renfermant un résumé assez complet des principaux Mémoires présentés au Congrès de 1876, qui s'était réuni à Clermont-Ferrand. Nous avons reproduit ce que M. Dumas avait cité de ces Mémoires dans la séance de l'Académie où ce volume a été offert par les soins de l'Administration du Congrès, dont le siége se tient à Paris, rue de Rennes, 76.

Ajoutons que, pour être membre de l'Association, il suffit de verser 20 francs et qu'on a droit alors, comme membre, au volume publié. On rentre donc dans ses déboursés et on possède un volume splendide donnant l'analyse des travaux de l'année et destiné à former une collection précieuse ne se trouvant pas dans le commerce. Rien, on le voit, de plus libéral et de plus séduisant.

Nous tâcherons, si la place nous le permet, de reproduire quelques-uns des articles qui n'ont reçu de publicité que par la publication faite dans ce volume, et de rendre ainsi hommage à l'utilité de l'Association française. Dr Q.

SUR L'IODURE D'AMIDON

THÉORIE DE SA DÉCOLORATION PAR LA CHALEUR ET DE SA RECOLORATION PAR LE REFROIDISSEMENT

Par M. H. Pellet.

Les nouvelles expériences faites sur l'iodure d'amidon démontrent que cet iodure se comporte comme la plupart des sels insolubles (iodure de mercure, d'argent, etc.).

Elles servent de plus à expliquer la plupart des phénomènes observés jusqu'ici sur ce composé.

1° L'iodure d'amidon en poudre bleue, se décompose vers 100 degrés en iode qui se volatilise et en amidon.

2° L'iodure d'amidon en poudre bleue, chauffé à la température d'ébullition de l'alcool absolu (78 degrés) est insoluble dans ce liquide. L'iodure ne se décompose pas et ne se décolore pas.

3° L'iodure d'amidon est soluble à froid dans un grand excès de la solution d'amidon (expérience connue), mais cet iodure bleu existe sans décomposition. Pour le faire apparaître, il suffit d'ajouter un corps dans lequel il est insoluble comme l'acide chlorhydrique.

4° D'après ce qu'il est dit plus haut, si l'iodure d'amidon en poudre ou formé au sein d'une solution d'amidon par l'addition de l'iode vient à être chauffé, la coloration bleue disparaît par suite de la solubilité de l'iodure dans l'excès de la solution amidonnée ou dans l'eau. La coloration reparaît à froid, parce que l'iodure bleu est peu soluble à la température ordinaire dans ces mêmes liquides.

5° Il en résulte ainsi que, dans un liquide, plus il y aura d'iodure d'amidon formé, par rapport à l'eau ou à la solution d'amidon en excès, plus il faudra de chaleur pour décolorer totalement la solution bleue. Dans le cas contraire, une faible élévation de température suffit pour amener la décoloration.

Nous avons observé qu'en variant les rapports entre l'iodure bleu et l'eau ou l'excès d'amidon la décoloration pouvait avoir lieu à des températures variant de 20 à 90 degrés.

6° Dans une liqueur où l'amidon est en très-grand excès par rapport à l'iodure, ce dernier exige une faible chaleur pour se décolorer, et souvent même la coloration bleue ne reparaît pas à froid. L'iodure est resté soluble. On le fait apparaître par l'addition d'acide chlorhydrique.

7° L'iodure d'amidon est entièrement soluble à chaud, et par conséquent décoloré (à la manière de l'iodure de mercure soluble dans un excès d'iodure de potassium) dans l'eau, le chlorure de sodium, le chlorure de calcium à froid. Il est à peu près insoluble dans les mêmes corps.

8° L'iodure d'amidon est soluble dans l'ammoniaque (expérience connue), mais il n'y a pas décomposition. La coloration bleue apparaît sous l'influence d'un acide saturant l'alcali.

Cette théorie nouvelle permet d'expliquer certaines expériences dues à divers savants qui se sont occupés de la question sans être arrivés aux mêmes conclusions :

a. M. Personne admet que l'iodure se décolore par suite de décomposition de l'iodure bleu en iode et en amidon. Ce savant dit : « Si l'on prend une dissolution d'amidon *filtrée* après refroidissement, qu'on la colore par de l'iode, la couleur bleue disparaît à la température d'ébullition, mais alors la liqueur possède la couleur propre de l'iode, preuve de l'existence de l'iode au sein de la liqueur (1). »

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1861, 3e année.

Nous ferons remarquer 1° probablement dans l'expérience citée plus haut, il y avait un excès d'*iode;* 2° on peut obtenir une solution d'iodure d'amidon qui, décolorée à chaud, ne possède aucune coloration, et cependant il existe encore de l'iode dans la liqueur, puisque l'iodure apparaît par le refroidissement.

b. M. Personne dit plus loin : « Si, au contraire, on fait de l'iodure bleu d'amidon avec la partie de l'amidon restée sur le filtre, cet iodure bleu ne se décolore pas à l'ébullition, il faut, pour obtenir cette décoloration, pousser l'ébullition un temps suffisant pour chasser tout l'iode. » Ce phénomène est parfaitement explicable par les considérations suivantes :

1° La solution d'amidon restée sur le filtre contient encore des cellules gonflées et déchirées par l'action de la chaleur.

2° Par l'iode l'amidon renfermé dans ces cellules se colore en bleu, mais comme l'iodure est formé dans une espèce d'enveloppe, il ne subit que difficilement l'action dissolvante de l'eau. La décoloration demande donc une ébullition plus prolongée; de plus, la quantité d'iodure bleu formé est bien plus considérable que dans le cas de la solution filtrée.

3° Enfin, si l'on maintient l'ébullition pendant un certain temps, comme la température de 100 degrés décompose l'iodure, on explique ainsi que l'iode puisse être entièrement volatilisé.

4° On peut, néanmoins, avec une solution d'amidon agrégé, faire apparaître le phénomène de la décoloration à chaud et de la recoloration à froid. Cela dépend des quantités respectives d'iode et d'amidon.

c. Troisième expérience de M. Personne :

« Si, dans la première expérience, quand la liqueur ne possède plus de couleur bleue par l'action de la chaleur, mais seulement la couleur propre de l'iode, on ajoute de l'amidon agrégé resté sur le filtre, on obtient la couleur bleue même à l'ébullition, preuve qu'il y avait de l'iode libre dans la liqueur. »

Notre explication est celle-ci :

1° Lorsque, par la chaleur, la décoloration de l'iodure d'amidon est effectuée (iodure fait avec amidon filtré), et qu'on ajoute de l'amidon agrégé, comme il y avait excès d'iode, il s'est formé de nouvelles quantités d'iodure bleu. De plus, l'addition de cet amidon agrégé refroidit la liqueur, ce qui explique la recoloration bleue.

2° En remplaçant l'amidon agrégé par de l'eau qui agit comme réfrigérant, on peut obtenir également la recoloration bleue, surtout si la quantité d'iodure d'amidon est considérable.

3° Si l'on fait de l'iodure d'amidon (avec la solution d'amidon filtré ou agrégé), qu'on le décolore, et qu'ensuite on y verse goutte à goutte de l'amidon filtré ou agrégé, la coloration bleue peut ne pas apparaître si le refroidissement produit est insensible.

M. Magnes-Lahens résume ainsi ses expériences (1) : A une température élevée, la couleur du soluté d'amidon disparaît, parce que la combinaison se détruit, les molécules d'iode et d'amidon restant en présence, mais séparées les unes des autres; la couleur réapparaît quand le refroidissement permet aux molécules d'iode et d'amidon de se rapprocher et de renouveler leur combinaison momentanément détruite.

Cette théorie est la même que celle donnée par M. Payen (2). M. Magnes-Lahens cite une expérience qui vient à l'appui de notre théorie.

Lorsqu'on prend quatre tubes contenant une solution d'amidon de plus en plus concentrée, il faut une chaleur bien plus considérable pour décolorer le n° 4 que pour le n° 1. M. Magnes-Lahens explique ce résultat en disant que la chaleur nécessaire à la décoloration doit varier avec la plus ou moins grande quantité de molécules d'iodure d'amidon, dont il faut séparer l'iode et l'amidon.

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. III, p. 411.

(2) *Mémoire sur l'iodure de potassium*, p. 5.

Mais nous objecterons que, pour séparer une plus grande quantité de molécules d'iode et d'amidon, il n'est pas nécessaire d'une plus grande chaleur; il suffit que la même température soit appliquée pendant un temps plus considérable.

D'après notre théorie, au contraire, nous pensons que, dans l'expérience n° 4, la quantité d'iodure formé étant plus grande que dans le tube n° 1, il a fallu, pour dissoudre l'iodure bleu, dans ce dernier cas, une température moins élevée que pour le premier (expérience qui se fait à propos de la plupart des sels).

En résumé :

Nous croyons donc pouvoir dire que l'iodure d'amidon se comporte vis-à-vis de l'eau de l'amidon, de divers sels, à chaud ou à froid, comme par exemple l'iodure rouge de mercure, l'iodure d'argent, etc., qui se dissolvent sans coloration dans un excès d'iodure de potassium, dans l'ammoniaque, etc., et que dans l'expérience ordinairement faite dans les cours sur la décoloration et la recoloration de l'iodure d'amidon, ces phénomènes sont dus à la solubilité de l'iodure bleu à chaud, et à son insolubilité à froid.

NOTE AU SUJET DES VINS PLATRÉS

Par M. Marty,
Pharmacien-major de première classe.

Une circulaire ministérielle, en date du 16 août 1876, vient de modifier les conditions du cahier des charges du 10 septembre 1872, en ce qui concerne la réception du vin destiné au service des hôpitaux militaires.

A l'avenir, « il ne sera toléré que 2 grammes au plus de *sulfate de potasse* par litre de vin. »

Pour déterminer par une opération simple, d'une exécution facile et rapide, si un vin ne dépasse pas cette limite de tolérance, on procède de la façon suivante :

On prépare d'abord une solution titrée de baryte. On pèse 14 grammes (1) de chlorure de baryum pur, cristallisé (2), préalablement réduit en poudre, et pressé entre des feuilles de papier à filtrer; on les introduit dans une carafe jaugée de 1 litre, avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré et une quantité d'eau distillée suffisante pour obtenir 1 litre de liqueur à la température de 15° centigrades.

10 centimètres cubes de cette solution précipitent exactement $0^{gr}.1$ de sulfate de potasse.

On prélève ensuite, à l'aide d'une pipette jaugée, 50 centimètres cubes du vin à essayer (3), et on les verse dans une capsule de porcelaine ou dans un ballon. On porte le liquide à l'ébullition, on y ajoute, au moyen d'une autre pipette, 10 centimètres cubes de la solution barytique titrée et, après avoir de nouveau chauffé le mélange à l'ébullition, on le jette sur un filtre. On essaie alors le liquide filtré par une nouvelle quantité de solution de baryte : si le vin se trouble de nouveau, c'est qu'il renferme plus de 2 grammes de sulfate de potasse par litre, et il doit être rejeté; dans le cas contraire, il se trouve dans la limite de tolérance et peut être admis, sous les réserves que comporte l'examen de ses autres qualités (4).

(1) Exactement $14^{gr}.0068$.

(2) $Ba.Cl. + Aq := 122$.

(3) En supposant que le vin renferme 2 grammes de sulfate de potasse par litre, 50 centimètres cubes en renfermeront $0^{gr}.1$, quantité qui sera complétement précipitée, comme il a été dit, par les 10 centimètres cubes de la solution titrée.

(4) Ce procédé est basé, comme on le voit, sur le même principe que celui qui a été indiqué par M. Poggiale. Il en diffère par le litre de la liqueur et le *modus faciendi*. J'ai dû modifier l'un et l'autre afin de les adopter aux nouvelles exigences du cahier des charges et aux instruments dont on dispose ordinairement dans les ambulances et les hôpitaux.

Pour déterminer maintenant si un vin a été préparé sans le secours artificiel du plâtrage, il faut tenir compte de la proportion d'acide sulfurique qui existe *normalement*, à l'état de sulfate, dans tous les vins. Cette proportion est loin d'être invariable, mais elle oscille entre des chiffres très-rapprochés.

L'analyse conduit à évaluer ainsi la quantité d'acide sulfurique monohydraté qui se trouve normalement, à l'état de sulfate, dans 1 litre de vin :

Quantité minimum................	0gr.109
Quantité maximum................	0gr.328

Ces nombres, transformés en sulfate neutre de potasse, représentent : le premier 0gr.194, le second 0gr.583 de ce sel.

On peut, par conséquent, en ajoutant, comme il vient d'être dit, à 0 centimètres cubes de vin portés à l'ébullition 3 centimètres cubes de solution titrée de baryte, précipiter tous les sulfates qui existent normalement dans ce vin. L'addition d'une nouvelle quantité de solution barytique au liquide filtré indiquera, par l'absence ou la formation d'un nouveau trouble, si le vin est naturel ou s'il a été plâtré.

(*Recueil de Mémoires de médecine, de chirurgie et de pharmacie militaires*, novembre-décembre, 1876).

VARIÉTÉS

Recherche de la résine dans les savons (1).

Par M. C. Barfoed.

Pour reconnaître la résine ou colophane dans un savon, M. Barfoed conseille de le décomposer par l'acide chlorhydrique et de laver à l'eau la masse ainsi obtenue; cela fait, il la traite par une lessive de soude caustique (D = 1.1) étendue de six fois son volume d'eau; il recommande d'éviter un excès de cette solution, puis d'évaporer le liquide à siccité au bain-marie, de broyer le résidu, enfin de le dessécher à l'étuve à 100 degrés centigrades.

Une partie de cette poudre est utilisée pour le dosage des acides gras. Une autre portion est mise dans un flacon bien sec; on verse alors 5 à 10 centimètres cubes d'alcool absolu par gramme de savon ; on chauffe à 80 degrés centigrades pour dissoudre les savons de résine et d'acides gras, et on laisse refroidir le flacon bien bouché. Au liquide alcoolique refroidi on ajoute cinq fois son volume d'éther; on agite et l'on abandonne au repos. Le savon de résine se dissout entièrement, tandis que le savon d'acides gras se dépose presque tout entier. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures de contact, on décante le liquide éthéré; on l'évapore et l'on traite le résidu par l'acide chlorhydrique. Cette méthode repose sur la faible solubilité du savon de soude et d'acides gras dans le mélange précité d'alcool et d'éther.

Caractère de l'acide chlorhydrique libre dans son mélange avec les chlorures (2).

Par M. Loewenthal.

Si l'on ajoute du minium à la solution d'un chlorure contenant de l'acide chlorhydrique libre, on voit cet oxyde se décolorer et l'on constate un dégagement de chlore. Cette réaction ne peut servir en présence des perchlorures de fer et d'étain. Elle donne un bon résultat en présence du chlorure d'aluminium.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 20.
(2) *Zeit. f. anal. Chemie.*

Recherche du sucre dans la glycérine (1).

On dissout 3 centigrammes de molybdate d'ammoniaque dans 100 à 120 gouttes d'eau ; on ajoute 1 goutte d'acide azotique et 5 gouttes de la glycérine à essayer. Si le mélange contient du sucre, il prend une couleur bleu verdâtre intense.

Réactif propre à reconnaître une trace de fer dans un sel de nickel (2).

Par M. Boettger.

On verse la solution de nickel dans un tube à essai ; on l'acidule légèrement, puis on y ajoute quelques gouttes de sulfocyanure de potassium ; en agitant ce mélange avec quelques centimètres cubes d'éther, puis laissant reposer, on obtient une couche éthérée rosée pour peu que le sel de nickel renferme de fer. Pour dépouiller complétement ce sel de nickel de toute trace de fer, on fait bouillir sa solution aqueuse pendant dix minutes avec du carbonate de protoxyde de nickel ; à défaut de ce sel, on ajoute quelques gouttes de carbonate de soude ; enfin on filtre : le fer reste sur le filtre avec l'excès de carbonate de nickel.

Préparation du thallium (3).

Par M. J. Krause.

Le sous-chlorure de thallium est projeté par petites portions dans du bisulfate de soude fondu, qui le transforme en sulfate de thallium. La masse fondue est traitée par l'eau bouillante et précipitée par du zinc qui donne du thallium pur.

J. Hoffmann a proposé l'emploi du sulfate de soude cristallisé pour la transformation du chlorure de thallium en sulfate ; mais l'expérience n'a été réalisée qu'avec des solutions faibles marquant 3 à 4° Baumé.

L'expérience suivante a été faite sur une plus large échelle : trois tonneaux ont été placés l'un au-dessus de l'autre, de façon que l'on pût faire passer le contenu de l'un dans l'autre à l'aide d'un siphon.

Dans le tonneau supérieur, la poussière légère a été épuisée par de l'eau chauffée par un courant de vapeur ; le liquide clair et concentré est venu sur le second tonneau et le thallium en a été précipité par l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure. Les dernières portions des liqueurs de lavage du second tonneau sont réservées pour une nouvelle opération.

En agitant vivement les liquides, on rend plus complète la précipitation du chlorure de thallium. Quand le liquide est soutiré, le second tonneau est rempli d'eau pure, puis additionné d'une suffisante quantité de sulfate de soude pour lui donner le même degré de concentration que précédemment. L'agitation du mélange détermine la décomposition lente, et le liquide s'écoule dans le tonneau inférieur ; on l'acidule avec de l'acide sulfurique et l'on précipite le thallium avec des lames de zinc. L'éponge de thallium, bien lavée, puis fortement pressée, est fondue dans un creuset.

Cette méthode n'exige pas l'emploi direct du feu ni de grandes dépenses ; elle permet un travail continu sur des quantités considérables de poussières thallifères. L'auteur a préparé $10^k.5$ de thallium en suivant sa méthode.

---

(1) *Pharmaceutical Journal.*

(2) *Neue Repertorium für Pharmacie*, 1875, p. 621.

(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXVII.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

78819 Paris. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

430e Livraison. OCTOBRE Année 1877

SOMMAIRE

Pages.

Les derniers progrès de l'industrie chimique. (*Suite des Rapports d'Hofmann.*) 995

Fabrication des alcools; par M. Max Maercker 995

Fermentation alcoolique. — Fermentations secondaires. — Théorie de la saccharification. — Pratique de la fabrication de l'alcool. — Progrès dans les diverses opérations de la fabrication de l'alcool 995

Des dérivés alcooliques et de leurs préparations; par M. le docteur A. Bannow 1035

Le bismuth; par M. le docteur Clément Winkler 1038

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting 1047

Recherches sur les matières du groupe de l'anthraquinone; par MM. Schunk et R. Rœmer. — Sur l'anthrapurpurine et la flavopurpurine. — Sur l'anthraflavone et une bioxyanthraquinone nouvelle. — Sur quelques dérivés des acides anthraflavique et isoanthraflavique. — Méthode pour déceler de petites quantités d'alizarine dans la purpurine. — Contributions à la connaissance de la purpurine. — Transformation de la purpurine en quinizarine. — Sur l'acide purpuroxanthinocarbonique, matière nouvelle accompagnant la purpurine naturelle. — Sur la munjastine.

Sur quelques dérivés de la naphtaline; par M. J. Guareschi. — Sur la propylbenzine normale et le propylphénol; par MM. Paternò et Spica. — Sur la propylisopropylbenzine et les acides propylbenzoïque et homotéréphtalique, leurs produits d'oxydation; par les mêmes 1047

Revue d'astronomie et de physique; par M. R. Radau 1057

Les satellites de Mars. — La théorie des couleurs appliquée à l'art et à l'industrie. — Relations des phénomènes solaires avec le magnétisme terrestre. — Diasporomètre 1057

Protection des inventions dans la science et dans l'industrie; par M. A. Lermite 1065

Sur l'acide salicylique et les salicylates; par M. Germain Sée 1073

Analyse des produits contenant de la glycose et dosage du sucre dans les substances colorées; par MM. H. Pellet et L. Pasquier 1074

Pages.
Fabrication du beurre artificiel; par M. Henry A. Mott.................. 1082
Académie des sciences... 1089
Séance du 20 aout. — Recherche de documents relatifs à l'expédition scientifique faite au Pérou en 1735; par M. de Lagournerie. — La peste en 1877. Troisième recrudescence à Bagdad. Deux foyers d'origine en Perse. Note de M. J.-D. Tholozan. — Découverte de deux satellites de Mars; par M. Hall, à Washington. — Sur les caractères des flammes chargées de poussière saline; par M. Gouy. — Observations des étoiles filantes du mois d'août; par M. Chapelas, etc., etc.................. 1089
Séance du 27 aout. — Catalogue des étoiles de longitude et de culmination lunaire de M. Lœvy, présenté par M. Faye. — Six pages de *m. n*; par M. Chasles. — Variations de la température pendant l'éclipse totale de lune du 24 août 1877; par M. Ad. Berigny, etc., etc.. 1091
Séance du 3 septembre. — M. Yvon-Villarceau présente son livre : *Nouvelle navigation astronomique*. — Sur l'acide phosphorique des terres arables; par MM. B. Corenwinder et G. Contamine. — Sur un insecte destructeur qu'on pourrait nommer le *cannibale* du phylloxera; par M. Laliman. — Connu, connu, le mangeur de pucerons, écrit M. Balbiani. — Invasion du phylloxera dans les vignobles des environs de Vendôme; par M. Ed. Prillieux. — Les deux satellites de Mars. — Observation du second satellite de Mars à l'Observatoire de Paris; par MM. Henry. — Étude de quelques dérivés de l'éthylvinyle; par M. Milan Névolé, etc., etc..... 1092
Séance du 10 septembre. — Critique expérimentale sur le mécanisme de la formation du sucre dans le foie; par M. Cl. Bernard. — Réflexions sur la formation de l'amidon et de la cellulose à l'occasion de la communication précédente; par M. A. Trécul. — Procédés de conservation de la chair des poissons; par M. d'Amélio. — Sur les effets des sulfocarbonates; par M. J. Maistre. — Chaleur spécifique et chaleur de fusion du platine; par M. J. Violle, etc., etc......................... 1093
Note sur la parfumerie; par M. W. Saunders.................................. 1097
Correspondance. Lettre de M. F. Reverdin...................................... 1104
Publications nouvelles.. 1104
Précis d'analyse qualitative; par M. W. Wartha, traduit par M. Ch. Baye....... 1104

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

Les Observatoires de Montagne. — Les nouveaux Observatoires météorologiques du puy de Dôme et du pic du Midi de Bigorre; par M. R. Radau. — 1 vol. in-18 de 72 pages. — Prix : 1 fr. 50 c.

Progrès récents de l'astronomie stellaire; par M. R. Radau. — 1 vol. in-18 de 72 pages. — Prix : 1 fr. 50 c.

La lumière et les climats; par M. R. Radau. — 1 vol. in-18 de 88 pages. — Prix : 1 fr. 50 c.

Les radiations chimiques du Soleil; par M. R. Radau. — 1 vol. in-18 de 90 pages Prix : 1 fr. 75 c.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31; février, p. 198; mars, p. 268; avril, p. 380; mai, p. 459; juin, p. 608; juillet, p. 737; août, p. 869, et septembre, p. 883.

Fabrication des alcools.

Par M. Max Mærcker,
Docteur et professeur à Halle a. S.

FERMENTATION ALCOOLIQUE

La question de la fermentation alcoolique a été dans ces derniers temps le sujet de nombreuses recherches. Elles ont conduit à des résultats si contradictoires qu'il est difficile, on peut le dire, de passer en revue, même d'une manière sommaire, les connaissances acquises jusqu'à ce jour au sujet de cette question si importante pour la fabrication des alcools. Si, par conséquent, l'auteur de ce compte-rendu peut se permettre de réclamer l'indulgence du lecteur, c'est surtout à cette occasion qu'il la lui faut accorder; toutefois, en raison de l'importance du sujet, il semblera qu'il vaut mieux traiter ces matières, quelque incomplètes qu'elles soient encore, plutôt que de les négliger entièrement.

Pour être complet, il nous semble opportun de donner un aperçu rapide de quelques rerecherches et de quelques théories datant, il est vrai, d'une époque antérieure à celle dont s'occupe le présent rapport, mais qui se rattachent étroitement aux investigations modernes.

Nous ferons abstraction des recherches les plus anciennes, de celles de Cagniard de Latour et de Schwann, qui ont mis en évidence la nature végétale de la levûre, ainsi que de celles de Berzelius et de Mitscherlich, qui ont cherché dans la théorie bien connue du contact une explication peu satisfaisante des phénomènes de fermentation; la théorie mécanique de Liebig étend ses conséquences jusqu'à l'époque moderne; elle règna si généralement de son temps qu'on y accéda presque sans conditions pendant près de vingt ans et qu'à vrai dire ce n'est que de 1858 à 1863 que les expériences de Pasteur s'élevèrent contradictoirement vis-à-vis d'elle.

Les opinions que Liebig a émises d'abord en 1839 dans un Mémoire publié aux *Annales de chimie et de physique* de Poggendorff, Sur les phénomènes de la fermentation, de la putréfaction et de la décomposition et sur leurs causes, ainsi que dans les nombreuses éditions de la *Chimie appliquée à l'agriculture et à la physiologie* (1re édit. 1840), ainsi qu'en plusieurs autres endroits peuvent être formulées par les propositions suivantes :

Sous l'influence de l'oxygène de l'air et en présence des quantités d'humidité suffisantes, le grand groupe des matières protéiques est apte à subir des décompositions que l'on désigne sous le nom de *putréfactions*. L'oxygène est la cause principale de l'apparition des phénomènes de putréfaction, la molécule du corps putrescible étant engagée dans un *mouvement* qui amène la décomposition de ce corps; ce mouvement des molécules continue même lorsque l'oxygène nécessaire, pour commencer à produire le mouvement, disparaît dans le cours du phénomène. Les molécules d'un tel corps en mouvement, nommées *ferments*, viennent-elles à rencontrer les molécules d'un autre corps momentanément au repos, mais disposées au mouvement et à la décomposition, cet autre corps est amené à se décomposer également par *transmission du mouvement*.

La *levûre* selon Liebig est un ferment; en présence de l'oxygène, elle commence à subir une vive décomposition et la transmet au *sucre* dont la molécule se dédouble ainsi en alcool

et en acide carbonique. Comme l'oxygène n'est plus nécessaire à la continuation du mouvement du ferment, la fermentation s'accomplit complétement, même lorsque l'on supprime l'accès de ce gaz, pourvu qu'au début il se soit trouvé en quantité suffisante pour donner la première impulsion au mouvement; la fermentation se conçoit donc comme un *phénomène mécanique*, comme la transmission d'un mouvement, à l'instar d'un de ces *processus* dont la chimie nous offre maint exemple.

Le point le plus faible de la théorie de la fermentation de Liebig, le voici :

On ne pouvait faire accorder cette théorie avec les observations de Schwann et de Cagniard de Latour d'après lesquelles la levûre était de nature *organisée* et, d'après lesquelles, par conséquent, la fermentation ne pouvait être occasionnée par la décomposition et la désagrégation de la levûre, comme Liebig l'affirmait, mais, au contraire, par l'organisation et la croissance de cette levûre. En principe, Liebig niait absolument la nature organisée de la levûre (1) et, lorsqu'à la suite de recherches ultérieures de Mitscherlich et d'autres auteurs il fut forcé de la reconnaître, il maintint l'assertion que d'autres corps aussi incontestablement inorganisés, tels que le mucilage végétal, l'albumine, le sang, etc., pouvaient produire la fermentation alcoolique; selon lui cette fermentation n'était due qu'à la décomposition de ces corps, de même ce qui produisait la fermentation, c'était la décomposition de la levûre, considérée même comme réellement organisée, c'était sa *mort* et non pas sa *croissance* et sa *vie* qui produisaient la fermentation. Liebig, avec la force d'exposition qui lui était propre, avec l'éloquence et le don de persuasion inhérents à sa parole et à ses écrits, et même avec une mordante critique (2) attaqua les opinions de ses adversaires, des partisans de la théorie vitale de la fermentation, de telle sorte que ceux-ci furent pour longtemps mis hors de combat, et que la théorie mécanique fut généralement adoptée comme l'explication la plus satisfaisante des phénomènes de fermentation.

Ce n'est que de 1858 à 1863 qu'un chimiste français, Pasteur, s'éleva, apportant les résultats de pénibles et nombreuses recherches, contre la théorie mécanique de la fermentation et son succès fut tel que du premier coup les opinions de Liebig devinrent insoutenables, sous la forme qu'elles avaient revêtue jusqu'alors.

Le résultat le plus important des travaux de Pasteur n'est pas seulement d'avoir mis hors de conteste la nature organisée de la levûre, mais d'en avoir étudié de la manière la plus approfondie les conditions vitales et d'avoir exactement prouvé que les corps inorganisés ne pouvaient jamais provoquer la fermentation alcoolique.

A l'encontre de l'opinion émise par Liebig, la théorie de Pasteur peut se résumer dans cette proposition :

« La fermentation est un phénomène qui n'a point de rapports avec le dépérissement et
« la décomposition de la levûre, mais avec le *processus* vital et le développement de celle-ci.
« L'alcool et l'acide carbonique sont ou les produits de la nutrition de la plante levûre qui
« absorbe du sucre pour l'édification et l'entretien de son corps et qui les élimine à titre de
« produits de décomposition, ou bien ces deux corps se forment par suite de l'action d'un
« ferment sur le sucre, ferment qui se produit par l'effet de l'organisation de la levûre et
« qui agit pendant cette organisation (3). »

On peut dire que sous maints rapports la manière dont cette théorie a été fondée expérimentalement mérite l'épithète de classique; si le fait de la nature végétale de la levûre avait déjà été constaté par Cagniard de Latour et par Schwann et si maints phénomènes observés par Pasteur peuvent, d'après les recherches récentes d'autres savants, trouver une autre explication, Pasteur n'en a pas moins le grand et incontestable mérite d'avoir enrichi la chimie de la fermentation d'une foule d'observations d'une égale importance pour la théorie et pour la pratique.

---

(1) *Poggend. Annalen, loc. cit.*

(2) Voir *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXII, p. 100.

(3) On le voit, Pasteur n'a pas dit, d'une manière absolue, que la levûre se nourrit de sucre, mais sécrète de l'alcool et de l'acide carbonique; cependant, il ne récuse pas cette opinion.

Voici à peu près les résultats les plus essentiels des travaux de Pasteur (1). Toutes les recherches de ce savant ont en premier lieu révélé ce fait intéressant : Les phénomènes chimiques de la fermentation ne sont point aussi simples qu'on l'admettait jusqu'alors, car le sucre décomposé par la levûre ne se dédouble pas simplement en alcool et en acide carbonique :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Sucre.}} = \underbrace{2\,C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

Mais à côté de l'alcool et de l'acide carbonique, qui du reste forment la masse principale des produits de la fermentation, il se produit d'une manière très-régulière et dans un rapport à peu près fixe (1 sur 5) de l'*acide succinique* et de la *glycérine*, en outre une partie du sucre que la fermentation fait disparaître se transforme en *cellulose* et en *graisse*, éléments des tissus de la plante levûre. La quantité du sucre ainsi soustrait à la décomposition en alcool et en acide carbonique doit naturellement être différente selon que la levûre, pendant la fermentation, se multiplie plus ou moins; lorsque celle-ci se nourrit d'une manière normale et vigoureuse, cette proportion est assez habituellement de 6 pour 100 du sucre (2).

L'importance de cette observation de Pasteur pour la pratique de la fabrication des spiritueux est évidente; elle forme la base du calcul du rendement des matières sucrées en alcool, la quantité de sucre ne devant pas entrer tout entière en ligne de compte pour la formation de cet alcool, mais seulement à raison de 94 pour 100. Pasteur, en outre, fut le premier qui fit une étude approfondie de la question des *aliments nécessaires* à la plante levûre et qui signala que, pour la nutrition de cette dernière, des *matières minérales* étaient indispensables à côté des *matières azotées*. Parmi les premières, ce sont notamment les sels de potasse et les phosphates qui, de même que dans la nutrition des plantes organisées supérieures, ont à jouer un rôle important pour le développement de la plante levûre. Les combinaisons azotées, *albuminoïdes* du règne végétal et du règne minéral peuvent, il est vrai, les unes comme les autres, contribuer au développement de la levûre, mais les différentes combinaisons sont loin d'être à cet égard de même valeur au point de vue de leur utilité. C'est ainsi que, contrairement à toutes les indications antérieures, il fut constaté que le *blanc d'œuf* (3) n'avait pas seul la propriété de nourrir artificiellement la levûre, mais que le *liquide des muscles* et le *sérum du sang* convenaient mieux pour cet usage. D'autres substances telles que la *gélatine* et la *caséine* permirent bien à la levûre de se développer, mais rarement à la levûre alcoolique seule, car celle-ci forme un milieu trop favorable pour le développement de la fermentation lactique; mais les combinaisons azotées de la levûre, son extrait aqueux luimême, c'est là que la levûre se nourrissait et se multipliait de la manière la plus heureuse. Le fait de beaucoup le plus intéressant, vivement contesté plus tard par Liebig, mais complétement confirmé par Duclaux et ultérieurement aussi par A. Mayer, c'est que la plante levûre peut emprunter l'azote dont elle a besoin à des combinaisons organiques très-simples, à des *sels ammoniacaux*, pourvu que ces corps lui soient présentés avec du sucre et avec les matières minérales nécessaires. A cet égard la plante levûre se trouve sur le même pied que les plantes à organisation supérieure qui, dans les cultures connues sous le nom de cultures aqueuses (4), peuvent pour ainsi dire être nourries uniquement avec ces dernières matières; il ne saurait donc plus y avoir de doute sur la nature végétale de la levûre (5).

---

(1) Les recherches de Pasteur sur la fermentation alcoolique se trouvent dans les *Annales de chimie et de physique*, 1858, t. LVIII, p. 323-426.

(2) D'après la nouvelle manière d'expliquer les phénomènes de la fermentation, la croissance de la levûre et la production de la fermentation sont deux phénomènes différents. Quant aux produits secondaires de la fermentation, reconnus par Pasteur, il faudrait constater s'ils sont des produits de la croissance des champignons de la levûre, ou de la fermentation déterminée par ces champignons.

(3) Berzélius, du reste, avait déjà fait cette observation.

(4) Voir les essais de Knop, Nobbe, etc.

(5) Les propriétés de la levûre, qui viennent d'être exposées, ont été invoquées comme un argument contre la théorie mécanique de la fermentation, car la levûre non-seulement ne cède pas d'azote au liquide

La levûre, d'après Pasteur, continue à végéter même sans aliments dans le sens étroit du mot (matières minérales et substances azotées) et produit la fermentation dans une solution de sucre pur ; dans ce cas, elle entretiendrait sa vie au moyen de substances azotées solubles et des matières minérales de ses propres tissus, de telle sorte que les globules générateurs de la levûre sont en quelque sorte épuisés par les globules engendrés. Dans ce cas, la fermentation terminée, il reste une levûre malade, rongée, qui n'est plus en état de produire de nouveau la fermentation ou qui ne peut du moins la développer que d'une façon peu énergique. Cependant ici aussi, il y a, d'après Pasteur, multiplication et organisation de la substance de la levûre, ce qui permet la fermentation.

Liebig, dans sa lutte contre la théorie de Pasteur, a mis en doute avec raison l'exactitude de ceux des essais de ce chimiste qui avaient pour objet de prouver que la levûre se multiplie dans toutes les circonstances (1), et démontré que la substance de la levûre ne se multipliait réellement que lorsqu'on semait dans une solution de sucre pure de très-petites quantités de levûre, tandis que lorsqu'on semait de plus petites quantités encore, il y avait diminution de poids.

Ce qui confirme complétement cette opinion, c'est que Pasteur lui-même a été obligé de reconnaître qu'il a observé une fois que la levûre diminuait de poids tout en produisant la fermentation.

Si, en effet, on ajoute à une solution de sucre un très-grand excès de levûre, il se produit une fermentation extraordinairement tumultueuse, qui ne cesse pas aussitôt que tout le sucre de la solution a été consommé par la fermentation, mais qui se prolonge encore longtemps ; les produits de la fermentation, l'alcool et l'acide carbonique qui se forment alors sont en bien plus grande quantité que ceux qui pourraient se produire aux dépens de la quantité de sucre employé, par contre, la levûre a perdu beaucoup de son poids. Voici l'explication que Pasteur donne de ce phénomène. La levûre a pour fonctions de décomposer par son *processus* vital le sucre en alcool et en acide carbonique; si l'on introduit une grande quantité de levûre dans une solution de sucre, cette décomposition a lieu avec une grande vivacité, elle ne s'arrête pas même lorsque tout le sucre a été consommé mais *elle se prolonge, la levûre produisant maintenant de l'alcool et de l'acide carbonique au dépens de la cellulose de ses propres tissus.*

Une observation ultérieure de Pasteur paraît s'accorder avec ces résultats; la levûre, même sans solution de sucre, accomplit une véritable fermentation et forme de l'alcool et de l'acide carbonique, pourvu qu'on lui fournisse des conditions de température et d'humidité convenables ; l'alcool ainsi formé ne peut provenir du reste que de la dissolution et de la décomposition de la substance de la levûre.

Du reste, le phénomène de la fermentation de la levûre sans sucre conduit à des points de vue essentiellement différents, d'après des recherches plus récentes de Liebig, de Traube et d'autres auteurs.

Pasteur, en tous cas, se trompe dans son explication de la fermentation, en l'absence de sucre, consistant à admettre que la cellulose en se liquéfiant et en se transformant fournit les matériaux nécessaires à la formation d'alcool et au dégagement d'acide carbonique. C'est ce que Liebig a démontré (2). Dans aucun cas, la cellulose même tout entière de la levûre n'a suffi pour expliquer la quantité d'alcool formé. Liebig admet donc que l'alcool provient

---

fermentescible, mais elle en absorbe pour accomplir la fermentation. Cependant, cet argument perd sa force démonstrative si, comme l'a fait Liebig, on sépare le développement de la levûre et la production de la fermentation. D'après la théorie mécanique, récemment réformée, on doit admettre qu'il y a absorption d'aliments pendant la croissance de la levûre et maintenir, cependant, que la fermentation n'est pas en rapport direct avec cette absorption d'aliments.

(1) Pasteur attribue au poids de la levûre formée le poids de ses éléments solubles cédés au liquide fermentescible, — c'est-à-dire les produits de son échange de matière avec le milieu ambiant, — et il obtient ainsi plus de levûre qu'il n'en a semé. Liebig signale, à bon droit, cette manière de calculer comme inexacte.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 20.

d'un corps analogue ou identique au sucre et que ce corps, puisqu'il ne peut être extrait de la levûre par l'eau, doit nécessairement se trouver dans la cellule sous forme d'une combinaison solide avec un autre corps contenant de l'azote et du soufre (1).

Une autre observation de M. Pasteur se rattache étroitement aux progrès les plus récents accomplis dans le domaine de la chimie de la fermentation (Brefeld et autres); la levûre, en effet, présente une végétation très-différente selon que l'accès de l'air est illimité, supprimé ou tout au moins restreint.

Si l'on ajoute de la levûre à une solution de sucre, en couche très-peu profonde, une fermentation lente se produit et une partie en poids de levûre ne peut décomposer que de six à huit parties en poids de sucre, mais la levûre augmente notablement de poids et se multiplie beaucoup. Si, d'autre part, on mélange de la levûre en couche profonde avec la même solution de sucre, l'air n'ayant qu'un accès incomplet, la levûre ne croît que faiblement et se multiplie peu, mais elle est en état de décomposer à peu près cent fois son poids de sucre en alcool et en acide carbonique.

Il ne peut donc être douteux qu'en dehors de l'accès de l'air les *processus* vitaux de la levûre s'accomplissent réellement dans une autre direction qu'en présence de l'air; il est certain que la présence de l'air permet à la levûre de prendre un puissant développement, mais que l'absence de l'air la dispose à accomplir énergiquement le dédoublement du sucre. Ces faits appelaient une conclusion immédiate : La croissance de la levûre et la mise en œuvre de la fermentation alcoolique sont deux phénomènes indépendants; cependant Pasteur n'a pas formulé cette conclusion qui constitue la base de la nouvelle théorie de la fermentation de Liebig et des opinions de Brefeld.

Plus tard, Pasteur a cherché à accorder les phénomènes dont nous venons de parler avec sa théorie vitale de la fermentation, selon laquelle ce dernier phénomène doit toujours être considéré comme une conséquence de la vie et de la croissance des cellules de levûre, selon laquelle la croissance et la fermentation marchent toujours de pair, loin de représenter deux *processus* séparés.

A cette observation que la levûre en la présence de l'air croît vivement et qu'en l'absence de l'air elle produit la fermentation alcoolique, Pasteur en a rattaché d'autres relatives à d'autres plantes inférieures qui ont besoin d'oxygène pour croître. Ce chimiste (2) a recherché si ces nouvelles plantes ne produisaient pas la fermentation alcoolique quand on les maintenait, à l'abri de l'oxygène, en contact avec une solution de sucre. Le résultat fut positif.

C'est ainsi que le *champignon de la décomposition du vin* (*mycoderma vini*) qui forme, sur la surface des liquides alcooliques, des peaux blanches connues sous le nom de *fleurs du vin*, produit immédiatement la fermentation alcoolique quand on l'immerge et qu'on le prive ainsi de l'accès de l'oxygène de l'air. Pasteur assure que le champignon des moisissures ordinaires se comporte de même et que, quand on l'immerge, il provoque la fermentation alcoolique. Du reste, Reess (voir plus loin), en cultivant ce dernier champignon, est parvenu à des résultats contradictoires, mais il a étendu les observations de Pasteur relatives au *Mucor mucedo* et au *M. racemosus*. Bien plus, *des prunes* qui avaient été cueillies sur l'arbre, quand elles étaient mûres, fournirent de l'alcool aussitôt qu'en les conservant dans une atmosphère d'acide carbonique on les priva de l'accès de l'air; d'autres fruits et même des feuilles vertes se comportèrent d'une façon identique, mais ils ne formèrent jamais une trace d'alcool, pendant que l'air put parvenir à eux sans entraves.

Pasteur explique donc la fermentation alcoolique non plus comme une fonction spécifique du champignon levûre, mais comme la conséquence de l'activité vitale propre à toute cellule (3). Pour accomplir ces fonctions physiologiques, chaque cellule a besoin d'une certaine

---

(1) Du reste, cette hypothèse, bien qu'on ne puisse contester la possibilité de son exactitude, n'a pas de preuves expérimentales suffisantes.

(2) Pasteur. *Comptes-rendus*, 1872, t. LXXIV, p. 212 : Sur la nature et l'origine des ferments.

(3) A. Mayer, en Allemagne, avait déjà, en 1871 (*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, t. XIV, p. 52), signalé que la fermentation peut être considérée comme un phénomène de combustion intérieure.

quantité de force et la produit, tant qu'elle se trouve dans une atmosphère contenant de l'oxygène, par un véritable phénomène de combustion de substances organiques sous l'influence de l'oxygène libre du milieu ambiant, oxygène que la cellule absorbe. Si maintenant la cellule séparée de l'oxygène libre ne peut plus emprunter à l'*extérieur* la force nécessaire à ses fonctions vitales, il la produit par un phénomène de dédoublement à l'*intérieur*, tel que le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique. Qu'à ce moment, des forces de tension chimiques soient réellement mises en liberté, cela n'est pas douteux : on peut le reconnaître aussi bien à l'apparition de la chaleur qui se dégage pendant la fermentation, qu'à ce fait que le sucre possède une chaleur de combustion supérieure à celle des produits de fermentation auxquels il donne naissance.

Pasteur, en faisant ces déclarations, concède déjà que parfois le champignon levûre peut se développer sans fermentation alcoolique, mais il maintient que cette dernière est une conséquence de l'organisation de la levûre ou plutôt, car il s'exprime maintenant d'une manière générale, qu'elle est la conséquence de toute cellule vivant dans des *conditions anormales*.

On verra plus loin combien il est facile de passer de là aux opinions les plus récentes sur la fermentation. Tout d'abord nous devons rappeler ici de nombreuses expériences qui ont agrandi nos connaissances dans le domaine des phénomènes de la fermentation et qui, en grande partie, se rattachent étroitement aux travaux de Pasteur.

Commençons par les recherches de A. Mayer (1). Elles constatent et complétent en beaucoup de points les travaux de Pasteur.

Une étude exacte des matières minérales dont la plante levûre a besoin a fait connaître que l'*acide phosphorique* et les *sels de potassium* étaient indispensables pour le développement, et que jamais il n'y avait de développement notable du champignon de la levûre, lorsque ces *deux combinaisons* ne se trouvaient pas *simultanément* dans le milieu fermentescible. L'*acide phosphorique* et les *sels de potassium* paraissent être les principaux éléments minéraux, car l'un et les autres ont suffi ensemble pour provoquer, pendant un temps assez long, la multiplication considérable d'un semis de levûre; néanmoins, pour que la reproduction persistât, d'autres éléments étaient nécessaires, surtout les *sels de magnésium* et (avec une grande vraisemblance) le *soufre* (2), car les cellules de levûre, nourries exclusivement de phosphate de potassium, conjointement avec du sucre et des aliments azotés, ce qui va sans dire, s'atrophiaient et perdaient leur force fermentative.

Il est très-incertain, toutefois, que la levûre ait besoin pour sa nutrition de sels de calcium et l'on peut affirmer, avec certitude, qu'elle peut se passer de combinaisons de sodium et de fer.

Les matières minérales dont elle a besoin se bornent donc à quatre : l'acide phosphorique, la potasse, la magnésie et le soufre.

Les conditions nécessaires à la levûre pour absorber l'*azote* sont très-nombreuses et très-complexes.

Les matières albuminoïdes et les combinaisons de nature organique qui s'en rapprochent étaient, dans des proportions très-différentes, propres à la nutrition de la levûre; toutefois, les combinaisons qui possédaient un grand pouvoir de diffusion à travers les membranes parurent relativement les plus propres à cet effet, ainsi par exemple les *peptones*; la *syntonine*, et la *diastase* agirent avec moins d'énergie, mais d'une façon pourtant plus favorable que la plupart des combinaisons azotées. D'autres combinaisons azotées, assez rapprochées de l'ammoniaque, telles que l'*asparagine*, l'*allantoïne*, l'*urée*, la *guaninine* et, à un plus faible degré aussi, l'*acide urique* étaient également propres à satisfaire aux besoins d'azote inhérents à la plante levûre; la *créatine* et la *créatinine* montrèrent moins d'aptitude à cet égard.

---

(1) A. Mayer. *Untersuchungen.....* (Recherches sur la fermentation alcoolique et sur l'azote dont les plantes ont besoin). Monographie, 1869, Heidelberg, C. Winter; *Lehrbuch der Gæhrungschemie* (Traité de la chimie de la fermentation), 1874, Heidelberg, C. Winter.

(2) Les sulfates n'avaient pas d'influence notable sur le cours de la fermentation.

Quant aux *sels ammoniacaux* et non-seulement aux sels ammoniacaux *organiques* (1), A. Mayer a rigoureusement prouvé par l'expérience qu'ils peuvent apporter l'azote nécessaire. On peut donc regarder comme établi que le *champignon levûre est capable, à l'aide des quatre matières minérales susnommées, de produire, au moyen du sucre et d'une matière inorganique azotée, les substances qui le constituent.* Il est à peine nécessaire de faire ressortir l'intérêt que présente cette observation pour la physiologie de la plante, car jusqu'à présent on croyait que les substances albuminoïdes étaient exclusivement formées sous l'influence de la lumière par les plantes à *chlorophylle.* De l'observation précédente on peut conclure que la cellule verte n'a pas la propriété exclusive de former de l'albumine.

On ne peut cependant négliger de dire ici que la croissance de la levûre et la fermentation ont eu lieu lorsque les sels ammoniacaux étaient les seuls aliments azotés à la disposition de la plante, mais toujours avec une très-faible intensité, et que jusqu'à présent on n'est jamais parvenu à faire fermenter complétement une solution de sucre (2).

Il est une observation de Mayer qui présente un grand intérêt : La levûre ne peut employer à la formation des matières albuminoïdes les azotates au lieu des sels ammoniacaux. L'acide nitrique, le principal aliment des plantes supérieures, ne peut donc nourrir le champignon de la levûre. On pourrait donc être tenté de conclure de ce fait qu'en général les plantes exemptes de chlorophylle peuvent former des matières albuminoïdes aux dépens des sels ammoniacaux et du sucre, mais non pas aux dépens des combinaisons oxygénées de l'azote, et que celles-ci ne peuvent être élaborées dans ce sens que sous l'influence de la lumière dans les organes verts (3).

Enfin, Mayer a étudié également la transformation que subit l'azote dans la plante levûre ; le résultat acquis indique que l'azote dans cette plante subit une véritable élaboration et que, pendant la fermentation, la plante sécrète un produit azoté (inconnu). C'est pour ce motif que la levûre dans la fermentation s'appauvrit en azote, non-seulement d'une manière relative, mais aussi d'une manière absolue (4), et que la fermentation transforme une partie de la substance azotée, de telle sorte qu'elle n'est plus capable de nourrir de nouvelles générations de levûre.

A. Mayer s'exprime d'une manière bien plus précise que ne le fait Pasteur sur les causes de la fermentation alcoolique, quand il dit : « Il n'est point téméraire d'admettre que le « sucre est absorbé par le champignon de la levûre à titre d'aliment, que l'alcool et l'acide « carbonique, ainsi que les autres produits de la fermentation, sont de véritables excrétions « de ce champignon. » La théorie vitale de la fermentation a été ainsi exprimée d'une manière bien plus nette qu'elle ne l'avait jamais été par Pasteur ; nous verrons plus tard que la proposition ci-dessus énoncée doit, d'après les travaux les plus récents, prendre une forme essentiellement différente (5).

C'est à l'époque des recherches qui viennent d'être décrites qu'a été exécutée l'étude morphologique précise de la levûre, dont nous allons rendre compte.

---

(1) Les essais de Pasteur, sur ce sujet, furent exécutés avec du tartrate d'ammonium et répétés plus tard par Duclaux avec le même sel (*Comptes-rendus*, t. LIX, p. 450) ; il n'était donc pas nécessaire que la substance albuminoïde de la levûre fût issue de sucre et de sels ammoniacaux ; mais le carbone de cette substance pouvait provenir de l'acide tartrique.

(2) C'est pour ce motif que les sels ammoniacaux ne sont pas encore employés avec succès, pour remplacer les aliments albuminoïdes, dans la préparation de la levûre artificielle.

(3) Je trouve dans la *Chimie de la fermentation* (*Gœhrungschemie*) de Mayer, p. 114, une indication opposée à cette généralisation. Mayer avance que les champignons de la moisissure prospèrent sur des liquides qui, en fait de combinaisons azotées, ne contiennent que des nitrates. J'ignore, du reste, si, dans ces expériences, les conditions étaient telles que les azotates ne fussent point réduits par l'action des substances organiques ; mais on pouvait signaler comme surprenamt ce fait qu'il fût possible aux champignons de moisissures, dont les phénomènes vitaux se présentent comme un processus d'oxydation si énergique, d'exercer simultanément, sans influence extérieure, une réduction si puissante.

(4) Pasteur a déjà observé que, de 9.77 pour 100, la quantité d'azote de la levûre diminuait, par la fermentation, jusqu'à 5.50 pour 100 ; Mitscherlich a observé qu'elle descendait de 10 pour 100 à 5 pour 100.

(5) Comme A. Mayer aussi en convient sans réserve. Voir *Zeitschrift für Spiritusfabrikation*, 1875, p.

Le principal résultat des recherches de Reess sur ce sujet (1) fut que la faculté de produire la fermentation alcoolique n'est pas le privilége d'une seule espèce de champignon, mais qu'il existe un grand nombre de champignons de fermentation alcoolique bien différents au point de vue botanique. Reess leur donne le nom générique de *Saccharomyces.*

Le champignon levûre qui nous intéresse principalement et qui, dans la fabrication des spiritueux, produit la fermentation des pulpes de pommes de terre et du malt, est identique avec le champignon levûre de la fermentation de la bière ; Reess lui donne le nom de *Saccharomyces cerevisiæ.* Sa reproduction par bourgeonnement, telle qu'elle a été observée par Cagniard de Latour, par Schwann, par Turpin et par Mitscherlich, doit être regardée comme assez connue pour qu'il soit inutile de la décrire; cependant, il faut remarquer ici qu'indépendamment de la reproduction par bourgeonnement, Reess a observé une autre espèce de reproduction à laquelle on peut donner le nom de reproduction sexuelle.

Si l'on cultive de la levûre de bière (2), en bouillie, dans un milieu humide et chaud, sur des disques de substances pauvres en sucre, telles que des carottes ou des pommes de terre, dans des conditions telles que l'air ait largement accès, c'est-à-dire en couches très-minces, la levûre commence d'abord par se reproduire par bourgeonnement; cependant, au bout de quelques jours, il se produit un changement de génération : les globules de levûre se gonflent d'abord fortement, les *vacuoles* remplies d'un liquide transparent disparaissent, le *protoplasma* prend une apparence écumeuse; au bout de quelques jours, on distingue, dans le protoplasma, de deux à quatre masses plus épaisses; celles-ci s'enveloppent d'une membrane qui s'épaissit de plus en plus, tandis que la membrane de la cellule mère se résorbe progressivement. Quand on introduit les cellules filles dans un milieu favorable à leur développement, celles-ci, à leur tour, se reproduisent par bourgeonnement, de même que la levûre de bière primitive de laquelle elles sont issues. Ce mode de reproduction s'appelle multiplication par *ascospores* (*Ascus* = outre, cellule mère ; *ascospore* = spore utriculaire, cellule fille); les champignons qui présentent ce mode de reproduction s'appellent *ascomycètes.*

Étant données les conditions normales de la fermentation dans les brasseries et dans les distilleries, la reproduction par ascospores n'a pas lieu, car elle paraît se limiter aux milieux pauvres en sucre où l'air a largement accès ; par contre, Reess l'a observée sur des masses de levûres conservées à l'état humide et en contact avec l'air, de même que sur de la levûre qui avait été jetée et qui avait été accidentellement préservée de la putréfaction et de la formation de moisissures. La découverte de Reess qui, naturellement, présente le plus grand intérêt au point de vue théorique, n'a pas actuellement de côté pratique; elle ne peut trouver d'application dans la fabrication des spiritueux, mais il n'est pas impossible que l'on en vienne à tirer parti de la reproduction par ascospores *pour cultiver en toute pureté une nouvelle génération de levûre.* En tout cas, toute nouvelle observation sur la vie et la reproduction de la levûre doit être bien accueillie dans l'intérêt des industries fondées sur la fermentation, qui sont encore à l'état d'enfance. . . . .

Reess a étudié aussi la question de l'identité de la levûre haute et de la levûre basse. On avait, en effet, admis, on le sait, à l'exemple de Cagniard de Latour, de Turpin et de Mitscherlich, que la *levûre basse* qui se développe à basse température, entre 4 et 12° centigrades, est morphologiquement différente de la *levûre haute* qui se développe à une température supérieure et que la formation violente d'acide carbonique soulève à la surface des liquides de fermentation; on ne peut nier, du reste, que la levûre haute qui bourgeonne et la levûre basse présentent un aspect très-différent. La levûre haute forme des chapelets de bourgeons qui persistent longtemps, tandis que les globules de la levûre basse produisent bien moins fréquemment ces même chapelets.

---

(1) Ces recherches ont été inspirées par de Bary et exécutées, pour la plus grande partie, par Rees. *Botanische Untersuchungen über die Alkoholgæhrungspilze* (Recherches botaniques sur les champignons de la fermentation alcoolique). Leipzig, 1870. A. Mayer en rend compte dans sa *Gæhrungschemie*, p. 73 ; ce compte-rendu a été inséré dans le journal de Fühling, *Neue landwirthschaftliche Zeitung* (Nouveau journal agricole), 1874, p. 577.

(2) Levûre basse.

Pasteur, au contraire, avait affirmé l'identité de la levûre haute et de la levûre basse; il avait affirmé que la différence du développement devait être attribuée à la différence de nutrition qui est plus énergique à une température supérieure, que l'on pouvait facilement transformer la levûre haute en levûre basse et *vice versâ* en les soumettant aux conditions de température et de nutrition correspondantes.

D'après les recherches de Reess, la chose ne paraît pas aussi simple. Cependant, dans les recherches en question, la levûre haute et la levûre basse s'adaptèrent rapidement, dans une certaine mesure, aux conditions auxquelles elles furent soumises, car à haute température, dans des liquides à fermentation haute, la levûre basse présenta bientôt une tendance à bourgeonner vivement, mais on ne parvint point, pendant la durée des essais de Reess, à effacer complétement la différence. Reess croit donc qu'en réalité la levûre haute et la levûre basse ont la même provenance, mais que pendant de nombreuses générations *elles se sont adaptées aux conditions dans lesquelles elles se sont trouvées à tel point que les différences actuelles ne peuvent disparaître par l'effet d'une courte culture.*

Autre fait intéressant pour la pratique de la fermentation : Reess, dans ses recherches sur les champignons de levûre a toujours rencontré des organismes inférieurs étrangers qui, incontestablement, consomment du sucre pour leur nutrition, mais qui le décomposent dans une autre direction. De ce nombre est le ferment lactique, que l'on produit, du reste, dans la préparation de la levûre artificielle pour obtenir un milieu du degré d'acidité que l'on désire; mais au nombre de ces organismes étrangers, il faut aussi compter d'autres et de nombreux ferments sur la nature desquels on est encore complétement indécis et qui contribuent à soustraire une partie très considérable du sucre au dédoublement en alcool et en acide carbonique. L'auteur de ce compte-rendu se considère autorisé à faire cette hypothèse, car dans les conditions de la pratique la fermentation ne s'accomplit généralement que d'une manière incomplète, c'est-à-dire que la proportion de sucre transformée en alcool et en acide carbonique est très-peu satisfaisante, car, en moyenne, 25 ou 30 pour 100 de sucre échappent à la fermentation alcoolique pendant la trempe et sont décomposés par des *fermentations secondaires.*

Nous pouvons dès maintenant annoncer que nous traiterons plus complément de ces proportions en parlant de la pratique de la fermentation.

Ajoutons encore, d'après les recherches de Reess, que, indépendamment du *Saccharomyces cerevisiæ*, champignon levûre du malt de bière et de la pulpe des distilleries, les fermentations spontanées des diverses espèces de moût sont témoins de l'apparition de toute une autre série de champignons de levûre qui ont été bien caractérisés par Reess dans le travail susnommé, et qui ne se transforment pas les uns en les autres; il suffira ici d'en citer les noms : *Saccharomyces ellipsoideus, Saccharomyces apiculatus* (Carpozyma Engel), *Saccharomyces Pastorianus, Saccharomyces Reessii. Saccharomyces exiguus.* Reess a pu montrer que ces champignons de levûre, à l'exception du *Saccharomyces apiculatus* qui, pour ce motif, est classé par d'autres auteurs dans un genre tout différent, possèdent, eux aussi, la fructification par ascospores.

Dans un autre domaine également, les recherches de Reess ont mis en lumière des faits intéressants.

En parlant des recherches les plus récentes de Pasteur, nous avons déjà mentionné, en devançant l'ordre historique des faits, qu'il y a des organismes inférieurs, n'appartenant pas au genre *Saccharomyces* qui, dans des circonstances particulières (à l'abri de l'air), peuvent provoquer la fermentation. Ce fait avait déjà été observé par Bail en 1857 et confirmé par Hoffmann, mais interprété faussement. Bail avait remarqué, en effet, que les spores d'un champignon de moisissure, le *Mucor mucedo*, émettant des filaments de mycélium en présence de l'oxygène, une fois plongés dans un liquide fermentescible, se multipliaient par bourgeonnement et produisaient la fermentation alcoolique; Bail, au commencement, distingua très-exactement entre la levûre de mucor et la levûre de bière; mais il admit plus tard, sans doute, parce que dans ses cultures de la levûre de bière avait émigré auprès de la levûre de mucor et avait fini par comprimer cette dernière, que la levûre de mucor se transforme en levûre de bière et que celle-ci est une forme particulière du développement du *mucor mucedo*, que par conséqnent, dans certaines circonstances, une forme de champignon pouvait se

transformer en une autre avec laquelle on ne lui avait soupçonné jusqu'alors aucun lien de parenté.

Plus tard, Hallier, dépassant de beaucoup l'assertion de Bail, a, dans de nombreux Mémoires, affirmé l'exactitude d'un semblable changement d'une forme de champignon en une autre, sans toutefois, pour la plupart de ses assertions, obtenir crédit auprès des mycologues de profession; de Bary et Reess ont plus tard contredit nombre de ces observations.

C'est à Reess qu'appartient le mérite d'avoir ramené ces assertions à leur juste valeur et d'avoir nettement interprété les faits. Du reste, Reess a contesté que des spores et même des morceaux de mycelium de *Mucor mucedo* ainsi que de *Mucor racemosus*, plongés dans une solution de sucre, produisent la fermentation alcoolique, mais prennent un développement tout différent et se transforment en articles qui ressemblent à des tonneaux ou à des boules et qui, plus tard, bourgeonnent à l'état de *levûre globulaire*. Toutefois cette levûre globulaire n'a, avec le *Saccharomyces cerevisiæ*, aucune relation dans l'histoire de son développement et ne s'est jamais transformée en véritable levûre de bière. Quoi qu'il en soit, que les véritables champignons de levûre, qui se multiplient par bourgeonnement proviennent ou non de champignons qui, dans d'autres circonstances, émettent des mycelium, le fait que dans certaines conditions des champignons à formes de développement supérieures peuvent produire la fermentation est excessivement important. *On ne peut donc plus considérer la production de la fermentation alcoolique comme une fonction vitale spécifique du champignon de la levûre, mais comme une fonction qui, dans d'autres circonstances, peut être exercée aussi par d'autres espèces de plantes.* A. Mayer, dans sa *Chimie de la fermentation* (1), signale donc à bon droit que d'après ces résultats on doit dorénavant établir une ligne de démarcation bien tranchée entre les expressions *levûre* (générateur de fermentation en général) et *champignon de levûre* (saccharomyces).

Quoi qu'il en soit, il faut retenir que les diverses espèces des véritables champignons de levûre (saccharomyces) sont de beaucoup *les plantes les plus aptes à déterminer la fermentation alcoolique*, ainsi qu'on peut s'en convaincre d'après une étude de Fitz (2).

En effet, la levûre de mucor, dans des solutions de sucre, a pu, en présence des matières alimentaires nécessaires, produire rapidement une vive fermentation, mais cette fermentation s'est ralentie aussitôt qu'elle a eu produit dans le liquide de 3 $^1/_2$ à 4 pour 100 en poids d'alcool; enfin, cette quantité d'alcool a fini par tuer la levûre de mucor. Tous les praticiens savent que sous ce rapport le *saccharomyces cerevisiæ* présente plus de résistance, car les fermentations de malt s'accomplissent avec une grande vivacité, même quand la production d'alcool atteint 10 pour 100. Selon Fitz, on peut aussi, à ce signe qu'à des températures au-dessous de 15 degrés la fermentation produite par le mucor est très-lente et qu'elle se produit dans les meilleures conditions à des températures de 25 ou 28° centigrades (température qui est aussi la plus favorable à la fermentation par le saccharomyces), reconnaître que la levûre de mucor détermine une action plus paresseuse.

Les produits secondaires de la fermentation par le *Mucor* paraissent ressembler à ceux de la fermentation par le *Saccharomyces;* du moins, Fitz a pu déceler l'acide succinique parmi les produits de la fermentation, mais il n'a pas démontré la présence de la glycérine. Si Fitz a trouvé que dans les fermentations par le *Mucor* le rapport de l'alcool à l'acide carbonique est différent de ce qu'il est dans les fermentations par le *Saccharomyces* $\left(\text{mucor, } \frac{123.1}{100}\text{; saccharomyces, } \frac{96.3}{100}\right)$, on peut expliquer cette différence par le manque d'air et par la faculté, inhérente au *Mucor mucedo*, de décomposer les substances organiques en absorbant de l'oxygène, cependant ce résultat aurait besoin d'être confirmé.

Telles sont les conclusions des recherches exécutées sur le domaine morphologique. Il nous faut maintenant jeter un regard en arrière pour apprendre comment Liebig, le paladin de la théorie mécanique de la fermentation, la soutenait contre la foule de faits et d'argu-

(1) *Gæhrungschemie*, p. 92.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 48.

ments que ses adversaires faisaient avancer contre elle, du moins tant qu'il lui eut conservé sa première forme.

Sa théorie mécanique de la fermentation n'était plus défendable, en effet, sous cette forme : elle avait besoin d'une révision ; cela était évident, car la nature végétale de la levûre et son organisation ne pouvaient plus être méconnues, et Liebig ne s'y refusa pas (1). On peut dire que la manière dont il opéra cette réforme et l'adapta aux faits nouvellement constatés était éminemment ingénieuse. Si l'on tient si peu de compte de la nouvelle théorie de Liebig et si de maints côtés elle fut même tenue en médiocre estime, cela provenait sans doute de l'impression qu'avaient fait éprouver les faits découverts par Pasteur. Les recherches les plus récentes (Brefeld et autres) et les discussions qui, dans ces derniers temps, ont repris avec une nouvelle vigueur, sur la base de la conception de Liebig, nous apprennent combien il y avait d'exactitude dans sa manière de voir.

Pour comprendre les dernières opinions de Liebig, nous devons nous rappeler que Pasteur, même d'après les résultats de ses dernières recherches, maintenait que la fermentation était toujours une conséquence de l'organisation du champignon de la levûre (ou plus généralement de la cellule vivante), lorsque ce champignon était tenu à l'abri de l'oxygène. Selon Pasteur, le processus vital se déroulait donc aux dépens du dédoublement de combinaisons riches en oxygène (sucre), mais uniquement, même dans ce cas, en vue de l'organisation et de la multiplication des champignons de levûre, *de telle sorte que fermentation et organisation, loin d'être deux phénomènes séparés, marchaient toujours de pair.*

C'est précisément cette dernière proposition que Liebig attaque, dans le Mémoire que nous venons de nommer; sa manière de voir est diamétralement opposée; il affirme *que la fermentation et l'organisation n'ont entre elles aucun rapport direct et sont deux phénomènes entièrement différents.*

Nous ne pouvons mieux donner les raisons de ces divergences d'opinion qu'en cédant la parole à Liebig (2).

La levûre se compose de cellules végétales qui se développent et se multiplient dans un liquide contenant du sucre et une matière albuminoïde ou un corps dérivé d'une matière albuminoïde ; la masse principale du contenu des cellules se compose d'une combinaison d'un corps azoté ou sulfuré avec un hydrate de carbone comme le sucre. A partir du moment où la levûre s'est complétement formée et est abandonnée à elle-même dans l'eau pure, elle est envahie par un mouvement moléculaire qui se manifeste par la décomposition des éléments du contenu des cellules. L'hydrate de carbone ou le sucre qui y est contenu se décompose en acide carbonique et en alcool, tandis qu'une petite partie de ses éléments sulfurés et azotés devient soluble et entretient dans le liquide le mouvement moléculaire qui s'est produit dans cette partie du contenu des cellules ; c'est à la suite de ces faits que cette matière possède le pouvoir de transformer le sucre de canne en sucre de raisin. Aucun corps, autre que l'eau, ne prend part à ces phénomènes.

Si l'on ajoute du sucre de canne à un mélange de levûre et d'eau, ce sucre de canne commence par se transformer en sucre de raisin, et les parties de sucre qui pénètrent à travers les parois cellulaires de la levûre se comportent dans la cellule elle-même comme le sucre ou l'hydrate de carbone qui sont un élément du contenu des cellules ; elles se décomposent, par suite de l'activité qui agit sur elles en alcool et en acide carbonique (ou en acide succinique, en glycérine et en acide carbonique); le sucre, comme on le dit alors, se met à fermenter.

Il n'y a jusqu'à ce jour aucun cas bien constaté dans lequel de la levûre se soit formée sans sucre ou dans lequel du sucre se soit décomposé en alcool, sans la présence et l'action simultanée de cellules de levûre (3).

---

(1) Liebig. Ueber Gæhrung..... (De la fermentation et de l'origine de la force musculaire) *Comptes-rendus de l'Académie bavaroise des sciences*, 1869, t. II, p. 323-368 et 373-483 ; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1870, t. CLIII, p. 1. Publié aussi séparément.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 30-32.

(3) Ce qui précède avait déjà été écrit par Liebig, en 1869, avant qu'il ne sût que d'autres organismes aussi sont capables de produire la fermentation alcoolique.

L'importance de l'organisme végétal pour le phénomène de la fermentation paraît donc évident. C'est seulement par son intermédiaire qu'une matière albuminoïde et que du sucre, dans le liquide où se développe le champignon de la levûre, peuvent se rencontrer transitoirement dans la combinaison particulière, ou, si l'on veut, sous la forme instable, qui, seule, peut permettre aux cellules d'exercer, à titre d'éléments du champignon, une action sur le sucre; lorsque le champignon ne s'accroît plus, le lien qui maintient réunis les éléments du contenu de la cellule se détache, et *c'est par le mouvement introduit dans cette cellule*, que celle-ci produit une scission des éléments du sucre et d'autres molécules organiques.

Nous connaissons un grand nombre de combinaisons organiques, dont la molécule, comme celle du sucre en contact avec la levûre, se divise ou se scinde « sans coopération d'une acti« vité vitale. »

Telles sont les propres paroles de Liebig, elles sont si claires et si précises qu'elles peuvent se passer de commentaire. La levûre, à titre de plante, ne sert, par son organisation, qu'à produire la matière qui, indépendamment de l'activité vitale de la levûre, et *seulement lorsque les fonctions de celle-ci cessent*, produit la fermentation à titre de ferment, en formant avec le sucre une combinaison instable et transitoire.

La croissance et l'organisation de la levûre, d'une part, et la production de la fermentation, d'autre part, sont deux phénomènes rigoureusement séparés; le dernier ne commence qu'à la cessation du premier.

La nouvelle théorie de la fermentation de Liebig, sous la forme précédente, n'a pas été appréciée d'abord comme elle le mérite, parce que l'on était encore sous l'influence des nombreuses découvertes dont Pasteur venait d'enrichir la chimie de la fermentation, et que, par suite, on se bornait à accepter l'explication qu'il donnait de ces phénomènes : nous l'avons déjà dit.

Depuis très-peu de temps, on revient à la théorie de Liebig : la fermentation et l'organisation de la levûre doivent être complétement séparées. On y revient, grâce à un travail de Brefeld (1), qui a étudié plus exactement le côté botanique de la question. En parlant du travail de Brefeld, nous sommes presque arrivés à la fin de ce compte-rendu; aux recherches de Brefeld se rattachent, en outre, un grand nombre de communications d'autres auteurs, dont quelques-uns attaquent vivement les résultats qu'il donne.

Brefeld, dans son étude que nous allons rapporter avec quelques détails, à cause du grand intérêt qu'elle a excité, s'est servi d'une nouvelle méthode d'observation : il a semé de la levûre dans des chambres de verre d'une construction spéciale, qui éliminaient complétement les influences extérieures, qui ne permettaient pas l'immigration de spores de champignons étrangers, etc., et il a poursuivi le développement de divers individus de cette levûre dans des conditions différentes. Les chambres de verre étaient si minces qu'à travers leurs parois on pouvait, à l'aide d'un fort grossissement, observer les modifications de chaque globule de levûre.

La première partie du travail de Brefeld roule autour de cette question : *La levûre peut-elle croître sans oxygène libre, ainsi que Pasteur l'affirme, ou a-t-elle besoin, à cet effet, d'oxygène, comme tous les autres êtres organisés?*

La première série d'essais fut exécutée dans l'appareil qui vient d'être décrit; résultat : la levûre, en solution nutritive, environnée d'une atmosphère d'acide carbonique, par conséquent sans contact avec l'oxygène de l'air, croissait et se multipliait. A la vérité, la croissance était très-ralentie, si on la compare à celle qui avait lieu dans les essais exécutés lorsque l'air arrivait sans entraves, mais il y avait eu croissance en dehors de l'oxygène, conformément aux indications de Pasteur. Cependant, lorsque Brefeld examina l'acide carbonique qui, dans ce cas, avait servi à remplacer l'oxygène, il constata que cet acide carbonique contenait $^1/_{700}$ de volume d'un gaz non absorbable par la potasse. Brefeld admit qu'il se composait d'air atmosphérique, et par conséquent que l'acide carbonique avait contenu $^1/_{3500}$ de volume

(1) Brefeld. *Untersuchungen über die Alkoholgæhrung* (Recherches sur la fermentation alcoolique); *Mittheilungen.....* (Communications de la Société physico-médicale de Würzburg); *Landwirthschaftliche Iahrbücher* (Annuaires agricoles), 1874, p. 65. — Aujourd'hui, Pasteur triomphe de nouveau. Dr Q.

d'oxygène; l'acide carbonique, même lorsqu'il avait été conduit à travers une solution alcaline d'acide pyrogallique, contenait encore $^1/_{1000}$ de volume d'un gaz non absorbable par la potasse; ce gaz devait donc contenir un volume d'oxygène égal à $^1/_{5000}$ de celui de l'acide carbonique (1). La levûre n'avait pas, par conséquent, été maintenue à l'abri de l'oxygène, et sa croissance pouvait être attribuée à la faible quantité de ce gaz que l'acide carbonique pouvait avoir contenu.

Comme les procédés chimiques ordinaires n'avaient pas suffi pour produire un acide carbonique complétement exempt d'oxygène, Brefeld fit purifier l'acide carbonique par l'objet en expérience lui-même, c'est-à-dire que dans la chambre de verre il plaça quelques cellules de levûre dans une atmosphère d'acide carbonique aussi pure que possible; comme la levûre qui s'accroît exerce sur l'oxygène une attraction extraordinairement vive, la levûre devait croître, si l'oxygène était indispensable pour cette croissance, jusqu'à ce que tout l'oxygène de la chambre eût été dévoré, mais alors elle devait cesser de croître. D'accord avec cette hypothèse, les cellules de levûre crûrent pendant deux jours (à une température de 13-14° centigrades; à une température supérieure, le phénomène est plus rapide); alors la croissance s'arrêta; au bout de cinq ou six jours, les cellules se fanèrent visiblement; au bout de quatorze jours elles étaient mortes. Il y avait eu une fermentation énergique, on put le reconnaître au jet violent d'acide carbonique qui s'échappa à l'ouverture des chambres et à la forte pression exercée par le gaz dans l'intérieur (2).

Brefeld conclut de ces essais qu'il a variés dans les sens les plus différents : « C'est le « manque d'oxygène qui a empêché la croissance de la levûre, et Pasteur est dans l'erreur « lorsqu'il admet que la levûre, à l'encontre de tous les organismes vivants, peut vivre et « croître aux dépens de l'oxygène combiné du sucre, en décomposant ce dernier. »

Nous ferons remarquer, en passant, que Brefeld a soumis à ces essais des champignons des groupes les plus différents, qu'il a vérifié si ces champignons pouvaient absorber l'oxygène aussi dilué que la levûre peut le faire selon les suppositions de Brefeld et croître avec cet oxygène. Nous ajouterons qu'un seul champignon de moisissure, le *Mucor racemosus*, déjà mentionné plus haut, comme capable de produire la fermentation, pouvait être comparé avec la levûre, sous le rapport de l'énergie avec laquelle il absorbe l'oxygène.

Brefeld, dans la seconde partie de son travail, s'occupe de cette question :

Est-ce la levûre qui ne croît pas qui produit la fermentation ou bien la fermentation est-elle due à la croissance de la levûre?

Pour répondre à cette question, il versa une solution de sucre aussi exempte d'oxygène que possible ($^{10}/_{100}$), dans un matras de 3 litres avec 18 grammes de levûre, en empêchant l'accès de l'air avec les plus grandes précautions. La levûre avec son grand pouvoir d'absorber l'oxygène devait bientôt dépouiller de ce gaz le milieu fermentescible, *par conséquent cesser de croître*, et l'on pourrait alors décider si, dans cet état, elle pouvait produire la fermentation ou non. Le résultat de cet essai fut l'apparition d'une vive fermentation qui dura environ trois semaines sans que la levûre s'accrût ni se multipliât. Après la fin de la fermentation, la levûre vivait encore, pour la plus grande partie, malgré l'énorme quantité de travail qu'elle avait accompli, mais sa force vitale était déjà considérablement affaiblie; dans une nouvelle solution de sucre elle pouvait cependant produire de nouveau la fermentation, et ainsi de suite, jusqu'à la cinquième immersion, après laquelle on ne constata presque plus d'effet, mais les cellules de levûre étaient presque toutes mortes.

De ces essais qu'il a répétés à plusieurs reprises, Brefeld conclut, « que la levûre peut pro- « duire la fermentation même lorsqu'elle ne croît point, mais que c'est la cellule de levûre « vivante qui détermine cet effet, que l'énergie vitale diminue avec la longueur de la fermen- « tation, et que la levûre qui continue ce phénomène finit par mourir. » La fermentation serait donc *un phénomène pathologique, l'expression d'un phénomène vital, incomplet, anormal,*

---

(1) Moritz Traube fait observer avec raison que Brefeld n'a pas prouvé qu'il y eût réellement de l'oxygène dans le volume de gaz précédent. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1756.

(2) Si l'on veut affaiblir la force démonstrative des essais de Brefeld, on peut faire observer que c conditions ne sont pas normales pour le développement de la levûre. On le verra plus loin.

mais cessant avec la mort de la levûre. La troisième partie des recherches de Brefeld avait pour objet de décider cette question :

La levûre peut-elle croître sans déterminer la fermentation?

Après de nombreux essais, dans lesquels il avait vainement tenté de déterminer la croissance de la levûre à l'aide de matières alimentaires pures sans produire aucune fermentation, Brefeld imita les conditions de la pratique, en partant de cette observation que, dans le moût et dans le guillage de bière, la croissance de la levûre dure un certain temps avant que la fermentation n'apparaisse. Il employa comme solution nutritive de la levûre du guillage de bière filtré à clair, et il y sema une quantité très-faible de levûre; dans une chambre chaude cette levûre bourgeonna et se multiplia avec une extrême vivacité ; le soir, le vase contenant le guillage de bière fut exposé à une température à peu près de 0 degré, ce qui avait pour objet de déterminer le dépôt de la levûre nouvellement formée. Il n'y eut plus de fermentation. Le lendemain la levûre s'était presque complétement déposée; le liquide surmontant le dépôt fut alors décanté au moyen d'un siphon dans un nouveau matras et placé de nouveau dans la chambre chaude. Une petite quantité de levûre ayant pénétré dans le nouveau vase par l'intermédiaire du siphon, un actif bourgeonnement se produisit de nouveau ; on fit refroidir pour la seconde fois, et ainsi de suite. De cette manière on parvint facilement à obtenir une grande quantité de levûre sans fermentation visible; le guillage distillé à la fin des essais ne contenait aucune trace d'alcool.

Par conséquent, il ne peut plus y avoir de doute : *la levûre croît et se multiplie sans produire de fermentation, et l'assertion de Pasteur est complétement erronée* (1).

Cependant, ce que nous venons d'exprimer est contredit par quelques-uns des faits que nous avons déjà énoncés précédemment : « Si la levûre qui ne croît pas est la seule qui produise la fermentation, et si d'autre part la levûre croît sans produire la fermentation, comment se fait-il que dans la pratique la levûre se multiplie si souvent jusqu'à douze et vingt fois son volume, tout en produisant une violente fermentation, dans des vases qui offrent à l'air une grande surface? »

Brefeld, dans son travail, comble très-bien cette lacune et donne à ce sujet des explications étendues que l'on peut résumer ainsi : tant qu'il y a de l'oxygène disponible dans l'ensemble du liquide, la principale multiplication de la levûre doit avoir lieu, mais une multiplication plus lente, accompagnée de fermentation, n'est pas complétement exclue; la levûre cesse de croître, mais, par compensation, produit la fermentation dans les régions du liquide où l'oxygène a été consommé; mais elle continue de croître, en raison de l'accès de l'oxygène, à la surface du liquide où l'air peut pénétrer sans difficulté. Au début, il y aurait seulement croissance; la fermentation apparaîtrait au fur et à mesure que l'oxygène ferait défaut, et la croissance ne se produirait plus qu'à la surface, d'une manière insignifiante, là précisément où parvient de nouvel oxygène. Brefeld même n'écarte pas complétement la possibilité de l'existence simultanée des deux phénomènes dans la même cellule.

Dans un récent travail (2), Brefeld a élargi ses observations sur la fermentation alcoolique; il a spécialement étudié la fermentation produite par les espèces de mucor. Ce qui ressort de cette étude, c'est que la force fermentative atteignait son maximum chez le *mucor racemosus*, et qu'elle diminuait continuellement au fur et à mesure que l'on s'adressait aux formes ramifiées les plus élevées; mais, même chez le *Mucor racemosus*, cette force fermentative était notablement plus faible que dans la levûre ordinaire (3). Brefeld, dans le travail dont nous parlons, considère la fermentation comme un phénomène d'adaptation produit par les champignons invités à croître aux dépens de l'oxygène de l'air, et ayant pour objet de les soulever par la poussée de l'acide carbonique qui se dégage à la surface du liquide où ils ne peuvent croître faute d'oxygène. Est-ce là une idée heureuse? Nous nous abstiendrons de répondre, bien que cette explication, à titre de conséquence extrême de la théorie des phé-

---

(1) Voir la réponse de M. Pasteur dans les *Comptes-rendus* du 22 février 1875. D^{r} Q.

(2) *Verhandlungen der Würzb. medicin. physikal. Gesellschaft* (Discussions de la Société physico-médicale de Wurzburg). Nouvelle série, t. VIII, 1874.

(3) Voir à ce sujet le travail de Fitz signalé plus haut.

nomènes d'adaptation, ne puisse évidemment pas être complétement écartée. Cependant, cette interprétation n'a pas été inutile pour la recherche de la cause de la fermentation.

Quoi qu'il en soit, si les résultats des travaux de Brefeld se confirment, ils permettront de retourner simplement à l'opinion que Liebig a émise dans son étude *Sur la fermentation et l'origine des forces musculaires* : « La croissance du champignon de la levûre et la production de la fermentation sont deux phénomènes qu'il faut maintenir étroitement séparés. » Telle est la principale conclusion qu'il faut déduire des recherches de Liebig comme de celles de Brefeld.

Celui qui écrit ces lignes considère comme son devoir d'insister expressément sur le déni de justice dont Liebig est l'objet de la part de maintes personnes, et sur ce fait que Brefeld ne fait pas suffisamment ressortir la concordance que les résultats de ses travaux présentent avec ceux de Liebig relativement au point important indiqué plus haut. Pour l'auteur de ce compte-rendu, *c'est se refuser obstinément à mieux apprécier les faits que de dénier à Liebig l'honneur d'avoir apprécié les phénomènes de la fermentation plus clairement que la plupart de ceux qui se sont occupés de cette question.*

Les recherches de Brefeld ont donné lieu à de nombreuses contradictions dont quelques-unes ne manquent pas de justesse : c'est ce que nous avons déjà dit à plusieurs reprises en parlant des travaux de ce savant.

Les objections les plus importantes (1) ont été formulées par A. Mayer et Moritz Traube.

A. Mayer (2), il est vrai, accepte le résultat le plus important du travail de Brefeld, séparation de la croissance du champignon de la levûre et de la production de la fermentation, bien que ce résultat soit en contradiction avec celui de ses propres recherches, mais il attaque la proposition émise par Brefeld, selon laquelle la croissance et la production de la fermentation, chez le champignon de la levûre, seraient deux phénomènes faciles à séparer, et la fermentation ne serait produite par le champignon de la levûre que quand il aurait besoin d'oxygène. Mayer publie le résultat d'essais dans lesquels il se formait des quantités considérables d'alcool, tandis que la levûre bourgeonnait vigoureusement, bien qu'un fort courant d'oxygéne ou d'air fût continuellement dirigé dans le liquide fermentescible. Il n'est donc pas interdit de supposer que la levûre ne puisse parfois produire la fermentation, même lorsque le milieu fermentescible contient de l'oxygène, et il *y aurait lieu d'insérer entre les phases finales précisées par Brefeld — croissance et fermentation — une longue phase intermédiaire dans laquelle la levûre pourrait croître tout en produisant de l'alcool.*

Des essais ultérieurs de A. Mayer ont montré, en outre, que les phénomènes d'échange de matière entre la plante et le milieu ambiant (Stoffwechsel) ne concordent pas avec ceux que présentent d'autres plantes, même quand on présente de l'oxygène à la levûre sur une surface aussi grande que possible, par exemple en couches minces sur du papier à filtre.

En effet, en présence d'une grande quantité d'oxygène, les plantes étudiées jusqu'à ce jour absorbaient un volume d'oxygène et exhalaient un volume d'acide carbonique, tandis que pour le champignon de la levûre l'échange des gaz se faisait dans de tout autres proportions. Le volume de l'acide carbonique expiré était au moins sept fois aussi considérable que celui de l'oxygène absorbé, c'est-à-dire que, malgré l'oxygène, la fermentation était apparue.

C'est avec raison que, d'après les précédents résultats de Brefeld. on peut demander qu'il soit prouvé, plus exactement qu'il n'a été fait jusqu'à ce jour, que la fermentation n'est produite par le champignon de la levûre qu'en l'absence de l'oxygène, et que la croissance de la levûre exclut toute fermentation.

Le travail de Maritz Traube contient également quelques arguments contre la théorie de Brefeld, ainsi que quelques autres observations relatives à la chimie de la fermentation. Ces

---

(1) Parmi les Mémoires les plus importants, nous nous bornerons à citer : Moritz. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 156 et 434 ; Mohr. *Ibidem*, p. 1421 ; Schumann. *Ibid.*, t. VIII, p. 44 ; Struve. *Ibid.*, t. VII, p. 1327.

(2) Mayer. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 379.

observations, qui du reste ne sont pas toutes en contradiction directe avec celles de Brefeld, sont si intéressantes que nous sommes obligés d'en parler avec quelques détails.

Traube (1) établit d'abord une différence entre la *levûre* et les *germes de levûre*, et d'après ses essais qui, du reste, ne font que confirmer le résultat de l'expérience bien connue de Gay-Lussac, il admet *que l'accès de l'oxygène est nécessaire pour le développement des germes de levûre, c'est-à-dire pour le développement de la levûre par fermentation spontanée.* Traube conclut que la fermentation ne s'est jamais produite dans le jus des raisins et des pommes exprimé à l'abri de l'accès de l'oxygène, sans que cependant l'on eût eu soin d'écarter les germes de levûre (*sit venia verbo*) qui produisaient toujours la fermentation spontanée lorsque l'air pouvait pénétrer librement.

Traube affirme, au contraire, *que l'oxygène n'est pas absolument nécessaire pour la multiplication de la levûre déjà développée.* De la levûre, par exemple, qui avait été semée dans un liquide nutritif (sucre et décoction de levûre), paraissant complétement à l'abri de l'air (il était plongé sous l'huile), se multiplia jusqu'à occuper soixante-quatre fois son volume primitif, et fit fermenter 39.2 pour 100 du sucre mis à sa disposition.

Du reste, la multiplication de la levûre atteignit de bien plus grandes proportions; elle fut de quatre-vingts fois la quantité semée lorsque un peu d'air pénétra par diffusion dans le mélange fermentescible, et elle fut de cent quatre-vingts fois cette même quantité lorsque l'accès de l'air ne fut pas empêché (47.2 ou 93.3 pour 100 du sucre dans ces deux derniers cas étaient consommés par la fermentation). *On ne peut donc pas mettre en doute*, suivant Traube, *l'utilité de l'oxygène pour la croissance de la levûre* (2).

Il y eut aussi multiplication de la levûre semée et fermentation (sans grande importance du reste), lorsque, en ajoutant au liquide nutritif de l'acide indigo-sulfurique et du carbonate de soude (mélange qui, on le sait, chauffé avec du sucre interverti, se décolore, et que les moindres traces d'oxygène libre colorent de nouveau en bleu), on eut constaté l'absence absolue de l'oxygène pendant tout le cours de la fermentation. Il n'y eut pas de multiplication de la levûre, mais la fermentation se produisit, au contraire, lorsque l'on sema de la levûre dans une solution de sucre non additionnée des matières nutritives de celle-là, l'acide indigo-sulfurique et la soude servant également à démontrer l'absence de l'oxygène.

Traube conclut des essais précédents et, sous ce rapport, il est complétement d'accord avec Brefeld (et partant avec Liebig !) : *la levûre même, quand elle ne se multiplie pas, produit la fermentation et il n'y a pas rapport de cause à effet entre ces deux phénomènes.* Traube conclut, au contraire, en opposition avec les résultats de Brefeld, que *la levûre développée, même en dehors de l'accès de l'oxygène libre, peut employer, pour sa multiplication, les matières albuminoïdes d'une solution nutritive, tandis que cette multiplication est naturellement impossible sans matières albuminoïdes.*

Parmi les essais de Traube, ceux qui ont été exécutés sans la coopération de la levûre,

---

(1) Brefeld, dans une réponse à Traube (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1067) conteste qu'il y ait une différence entre la levûre et les germes de levûre ; Traube, dans le même recueil, même tome, p. 1757, maintient cette assertion.

(2) Les adversaires de l'opinion de Traube pourraient opposer aux essais qui précèdent les objections suivantes :

1° Ce qui s'est séparé dans le liquide nutritif n'était-il réellement composé que de levûre organisée ? Peut-être cette matière était-elle formée en partie de substances albuminoïdes coagulées ;

2° Dans l'essai (n° 3) de Traube (l'appareil a été plongé sous l'huile), l'exclusion de l'oxygène n'a pas été suffisante, car dans l'essai n° 6 (solution nutritive et indive), où l'absence de l'air peut être considérée comme démontrée, la fermentation a été beaucoup moins intense ; la levûre, dans l'essai n° 3, a décomposé 1120 fois son poids de sucre ; dans l'essai n° 6, elle n'a décomposé que 200 fois le même poids de sucre ;

3° Dans l'essai n° 6, on n'a pas constaté que la levûre semée ait augmenté de poids ; on peut dire, à bon droit, que cette négligence de Traube est surprenante, car il attribue justement à cet essai une force démonstrative particulière. Selon les assertions de Brefeld, la levûre n'a besoin que de quantités infinitésimales d'oxygène pour se multiplier ? Ne peuvent-elles, dans les essais de Traube, avoir été apportées par la levûre qui a été semée?

dans une atmosphère exempte d'oxygène, avec des fruits abandonnés à la fermentation spontanée, ont conduit en outre à d'intéressants résultats.

Lorsque des fruits entiers, tels que des raisins intacts ou des pommes entières, sont abandonnés à eux-mêmes, en dehors de l'accès de l'oxygène, sur le mercure, par exemple, une fermentation se produit avec dégagement d'acide carbonique et formation d'alcool sans *levûre*. (Répétition des essais de Dœbereiner, de Dœpping et Struve et de Pasteur.)

Il en est de même, quand des *parties intactes de fruits*, formant un certain ensemble indépendant, des quartiers de pomme, par exemple, sont traités de cette façon.

Une fermentation faible se produit lorsque des *fruits écrasés*, mais *contenant encore quelques cellules intactes*, sont soumis au même traitement.

Dans les mêmes conditions, du jus de raisin et de pomme, complétement exempt de cellules intactes, ne subit aucune fermentation.

Traube, d'après ses essais, considère la fermentation comme l'action d'un ferment formé par la croissance de la levûre; ce ferment se trouve vraisemblablement dans le protoplasma de *toutes les plantes* (1), même des plantes supérieures; cependant, il ne produit de fermentation qu'en dehors *de l'accès de l'air*, et dans *les cellules intactes;* si l'on n'a pu découvrir, jusqu'à présent, le ferment générateur de l'alcool, ce n'est pas là une preuve contre son existence; en effet, on ne connaît aucun moyen de le séparer des cellules sans altération, car, pendant la compression du jus des cellules, il n'y a pas seulement des modifications mécaniques, mais aussi des décompositions chimiques, des coagulations de matières albuminoïdes, etc. De telle sorte que l'on ne peut établir aucune identité entre le jus obtenu par compression et celui contenu dans la cellule; il n'est donc pas étonnant que le premier ne subisse pas de fermentation spontanée.

Au même point de vue, le ferment oxyde le sucre en présence de l'air, en lui transmettant l'oxygène libre; en dehors de l'oxygène, il le décompose, en prenant de l'oxygène à un groupe d'atomes de la molécule du sucre pour le transporter à l'autre et pour transformer ainsi ce dernier en acide carbonique par oxydation. L'oxygène libre, dans la fermentation, n'exercerait qu'une influence accélératrice, en favorisant la croissance de la levûre et en provoquant ainsi une augmentation de la production du ferment.

A l'opinion de Traube, sur les phénomènes de fermentation, on ne peut refuser une certaine élégance, car elle réunit, dans une commune explication, la fermentation par la levûre et la fermentation spontanée des fruits.

Cependant, nous devons jeter un dernier coup d'œil sur les travaux de Brefeld, car nous ne pouvons passer sous silence quelques objections essentielles; la première concerne la quantité d'oxygène retenue dans l'acide carbonique (2). Brefeld assure que dans ses essais il a toujours pu déceler dans l'acide carbonique, qu'il avait même fait passer dans de l'acide pyrogallique, de faibles traces de gaz, selon lui, de l'air contenant de l'oxygène, qui n'étaient pas absorbables par la potasse. Il dit que la chimie ne lui a pas fourni les moyens de préparer de l'acide carbonique complétement pur : la levûre qui s'est multipliée dans cet acide carbonique se serait accrue aux dépens de sa faible teneur en oxygène. C'est avec raison que Moritz Traube demande qu'il soit prouvé exactement que le volume de gaz non absorbé contenait de l'oxygène, car il est très-possible qu'il ait consisté uniquement en azote. Brefeld dit bien qu'il a *décelé directement* l'oxygène dans l'acide carbonique. Cependant, on ne trouve aucune indication à cet égard dans son Mémoire détaillé.

Pour produire un milieu exempt d'oxygène, Brefeld utilisait, dans *ses chambres*, le pouvoir

---

(1) Si Schumann, dans un unique essai, n'a pu produire de fermentation par le protoplasma (*Didymiano luecopus*), cela ne prouve évidemment rien contre la théorie de Traube (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 44.

Si toutes les plantes, en dehors de l'accès de l'air, peuvent produire la fermentation de la manière qui vient d'être décrite, le phénomène connu sous le nom de *fermentation spontanée de la levûre*, observé d'abord par Pasteur, peut évidemment s'expliquer au même point de vue, et ce phénomène n'a, par conséquent, pas besoin d'une interprétation ingénieusement élaborée, comme Pasteur l'a tentée.

(2) Traube. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1756.

que la levûre possède d'absorber ce gaz, en l'introduisant dans une atmosphère d'acide carbonique qui pouvait contenir des traces d'oxygène et en observant la croissance ; aussitôt que l'oxygène avait été consommé, la levûre avait toujours cessé de croître et la fermentation était apparue, produisant, dans les chambres, une très-forte pression. Brefeld, pour confirmer sa théorie, avait encore à prouver : 1° que tout l'oxygène (s'il y en avait) avait été réellement consommé et que telle était la cause de la cessation de croissance de la levûre, et 2° que la forte pression de gaz dans les chambres n'avait pas été nuisible à ce développement. Pour le moment, on peut signaler les points précédents ainsi que la croissance de la levûre sans oxygène, affirmée par Traube, comme les plus contestés par ses adversaires.

Voilà le résultat des recherches les plus récentes dans le domaine de la chimie de fermentation (1). Pour conclure, nous rappellerons brièvement les faits que l'on doit considérer comme incontestables. On peut les formuler dans les propositions suivantes :

1° La fermentation n'est pas produite seulement par le champignon de la levûre (espèce de saccharomyces) mais, dans des circonstances particulières, elle est provoquée aussi par d'autres espèces de champignons (mucor); cependant, le champignon de la levûre est incontestablement le plus apte à produire la fermentation alcoolique.

2° Même sans coopération de champignon, en dehors de l'air, un phénomène analogue à la fermentation, phénomène par lequel il se forme de l'alcool et de l'acide carbonique, peut se produire, mais il est limité à la cellule vivante intacte (2).

3° La présence de l'oxygène est incontestablement nécessaire pour le développement des *germes de levûre* ou des *cellules de levûre* dans les milieux fermentescibles.

4° L'accès de l'oxygène favorise extraordinairement la croissance des cellules de levûre. Brefeld affirme même qu'il n'y a absolument pas de croissance sans oxygène. En tout cas, le champignon de la levûre possède un très-fort pouvoir d'absorption pour ce gaz.

5° La croissance du champignon de la levûre et la production de la fermentation sont deux phénomènes qui sont rigoureusement séparés.

6° Le champignon de la levûre peut incontestablement croître sans produire la fermentation.

7° Le champignon de la levûre peut, par contre, produire la fermentation sans croître.

8° Pasteur affirme, au contraire, que l'organisation et la croissance de la levûre, d'une part, et la fermentation, d'autre part, marchent toujours de pair, et ont entre elles des relations directes. Ces assertions ne peuvent plus être considérées comme exactes.

9° La fermentation peut vraisemblablement être comparée aux effets des ferments, dont on connaît de nombreux exemples.

10° La pensée directrice de la théorie de la fermentation, en faveur aujourd'hui (séparer la croissance de la levûre et la production de la fermentation), a d'abord été exprimée par Liebig.

11° La fermentation est un phénomène chimique compliqué, dans lequel, non-seulement le sucre est décomposé en alcool et en acide carbonique, mais dans lequel il se forme aussi de l'acide succinique, de la glycérine et d'autres combinaisons insuffisamment caractérisées. La proportion de ces produits est de 5 ou 6 pour 100 du sucre décomposé par la fermentation.

12° La levûre, pour croître, a besoin, indépendamment du sucre et de l'oxygène, d'aliments azotés et de matières minérales ; parmi ces dernières, elle a besoin principalement d'acide phosphorique et de potasse.

13° La levûre possède la faculté de former, au moyen du sucre et des sels ammoniacaux, avec la coopération des matières minérales nécessaires, des substances albuminoïdes, dont la

(1) Le présent compte-rendu a été terminé en mai 1875.
(2) La cellule de levûre est aussi comprise dans ce nombre.

genèse, opérée à l'aide de combinaisons simples, avait été considérée, jusqu'à ce jour, comme une propriété spécifique des plantes à chlorophylle. Les nitrates ne sont pas décomposés par la levûre, dans ce sens.

14° La levûre contient un ferment qui, même en dehors de la cellule de la levûre, transforme le sucre de canne en sucre interverti.

15° En produisant la fermentation, la cellule meurt peu à peu ; la fermentation est donc regardée à bon droit comme un phénomène pathologique dont la fin est la mort de la cellule.

16° La cellule qui n'est plus capable de vivre, la cellule morte, ne produit plus la fermentation.

FERMENTATIONS SECONDAIRES

FERMENTATION LACTIQUE, FERMENTATION ACÉTIQUE, FERMENTATION NITRIQUE

Indépendamment de la fermentation alcoolique, on détermine, à dessein, dans la distillerie, la *fermentation lactique*, pour entraîner en solution les éléments azotés insolubles des grains, et pour les présenter comme aliments à la levûre : c'est ainsi que l'on justifie la nécessité de la fermentation lactique. Jusqu'à quel point le rôle de l'*acide lactique*, dans ce sens, est-il nécessaire ? On ne peut répondre aujourd'hui à cette question ; mais on sait que souvent il se forme beaucoup d'acide aux dépens du rendement en alcool. Ce serait, on peut le dire, réaliser un grand progrès dans l'industrie de la fermentation que de remplacer par un acide différent l'acide lactique dont la formation et l'augmentation dépendent si peu de notre volonté.

Selon Pasteur, la fermentation lactique est déterminée par un ferment organisé qui ne se compose pas de globules comme la levûre alcoolique, mais de bâtonnets (bactéries), plus de deux fois aussi longs que larges et légèrement étranglés au milieu.

Le ferment lactique présente un mouvement vibratoire particulier et se reproduit, comme a levûre alcoolique, par bourgeonnement et par division en cellules ; les bourgeons restent alors souvent sur la cellule mère et se réunissent fréquemment en longs cordons. La nutrition de la levûre lactique paraît s'opérer, d'après les mêmes lois que celle de la levûre alcoolique, car la levûre lactique a également besoin, pour croître, de sucre, de combinaisons azotées et de matières minérales.

Dans l'air, il y a toujours des germes (ou des individus isolés) de levûre lactique ; un liquide nutritif, convenablement composé et exposé à l'air, entre donc rapidement en fermentation lactique.

Dans les opérations de la distillerie, l'acide lactique est un ennemi redouté qui, souvent, réduit considérablement le rendement en alcool. On a cherché la cause de ce fait, en partant de cette observation : que des moûts fortement acides présentaient régulièrement une mauvaise fermentation, et en disant que la levûre alcoolique et la levûre lactique, invitées toutes deux à se nourrir des mêmes matières, avaient à soutenir, en quelque sorte, dans les moûts, un combat pour l'existence, dans lequel la levûre lactique, *plus vigoureuse*, dans les conditions favorables à son développement, grâce notamment à une haute température, l'emportait sur la levûre alcoolique et la refoulait. L'explication précédente ne peut guère se soutenir, depuis que l'on sait que l'acide lactique peut entraver et même supprimer complétement l'action de la diastase ; en effet, par l'action de la diastase dans le phénomène de la saccharification, l'amidon ne se transforme qu'en partie en sucre fermentescible, mais une partie se dissout à l'état de dextrine. Cette dernière, pour subir la fermentation, doit d'abord être transformée en sucre. C'est ce qui a lieu par l'action ultérieure de la diastase, aussitôt qu'une partie de sucre a été décomposée par la fermentation. Si donc l'action ultérieure de la diastase est empêchée par la présence de l'acide lactique, rien de surprenant, si la réaction est incomplète (1).

---

(1) Mærcker. *Zeitschrift des Vereins für Spiritusfabrikation*, 1874 ; Schultze. *Dingler's Polytechnische Journal*, t. CXC, p. 141.

Comme la levûre lactique se trouve en grande quantité dans l'air et, grâce à cet air, pénètre dans le moût, on peut donner le nom de *rationnel* à tout procédé qui, pendant le refroidissement, laisse le moût, pendant aussi peu de temps que possible, avec la plus petite quantité d'air. Le refroidissement, dans l'appareil de Bohm, qui sera décrit plus tard, peut être signalé comme répondant à l'idéal en ce sens; le réfrigérant tubulaire de Nægeli est celui qui permet le mieux d'éviter l'action de l'air, après celui de Bohm.

Toutes les traces de moût, restées adhérentes à l'appareil, contiennent des myriades de ferments lactiques, et les transmettent à des opérations ultérieures. Observer une grande propreté est donc le meilleur moyen de se préserver de l'augmentation de l'acide; chauler les vases de fermentation tue la levûre lactique et trouble l'acidification.

La levûre lactique adhère, en outre, aux grains servant à la fabrication de l'alcool, et la poussière de ces grains peut en contenir de grandes quantités. Il est donc prudent de débarrasser de la poussière le seigle à moût et l'orge destinée à la préparation du malt.

Comme la levûre lactique se développe avec le maximum de puissance, à une température de 30 ou 50° centigrades, il appartient à un refroidissement rationnellement opéré de porter le moût aussi rapidement que possible en deça de cette température dangereuse; comme ce résultat est plus facile à atteindre en hiver qu'en été, on conçoit que les moûts aient plus de tendance à s'acidifier en été qu'en hiver.

La science n'a pas encore expliqué quelle est la cause de l'influence favorable que l'orage, ainsi qu'on l'affirme de maints côtés, exercerait sur la fermentation lactique.

La *fermentation acétique* se produit parfois à de hautes températures dans les moûts en fermentation; comme elle transforme en acide acétique l'alcool déjà formé, elle doit être considérée comme une cause de perte, à éviter par l'observation de la plus minutieuse propreté. Le générateur de la fermentation acétique est, selon Pasteur, un ferment organisé qui ressemble, à s'y méprendre, à la levûre lactique; selon Lutry, cependant, tout alcool peut être transformé directement, par oxydation, en acide acétique, sans la coopération du ferment.

On peut voir, d'après un travail que l'auteur de ce Mémoire a exécuté en commun avec le docteur E. Schultze (1), que dans les conditions de la pratique il se forme des quantités assez importantes d'acide acétique à côté de l'acide lactique.

1 litre de phlegme contenait :

	Acide acétique.	Acide lactique.
Phlegme de pommes de terre..........	1gr.104	0gr.828
— — —	1gr.656	1gr.160
— de seigle....................	0gr.375	4gr.105
— —	0gr.465	4gr.528

Remarquons en passant, à ce propos, que les phlegmes de seigle, ainsi que l'expérience l'a montré, sont prédisposés à s'acidifier.

Enfin, la *fermentation nitrique* ne se produit que dans les moûts de mélasse qui contiennent parfois des quantités considérables de nitrates, et elle est accompagnée d'un dégagement de bioxyde d'azote. Reiset estime cependant que la cause de cette fermentation est l'oxydation des sels ammoniacaux qui donne du bioxyde d'azote. Une addition d'acide sulfurique est recommandée comme moyen préventif. Cette idée est-elle heureuse? Nous l'ignorons.

THÉORIE DE LA SACCHARIFICATION

ACTION DE LA DIASTASE

Pour transformer l'amidon en sucre fermentescible, on emploie, dans les distilleries, le ferment de l'orge germée, plus rarement aussi, le ferment de l'avoine et du seigle.

Ce ferment, du reste, ne se trouve pas seulement dans les grains germés, mais aussi dans

(1) *Journal für Landwirthschaft*, 1872, p. 299.

les grains qui n'ont pas subi la germination; von Wittich (1) est parvenu à l'extraire de la farine d'orge, au moyen de la glycérine.

Le phénomène de la germination n'a donc pas pour objet de produire de la diastase, mais de l'augmenter. C'est donc à tort que Wittich admet l'existence de toute la quantité de diastase dans le grain non germé; sinon, à quoi bon la préparation du malt.

Selon Wittich, il est facile d'extraire la diastase des matières les plus diverses au moyen de la glycérine. La diastase se comporte donc, vis-à-vis de la glycérine, comme les ferments animaux.

Alex. Schmidt a montré combien les ferments diastasiques étaient répandus. Il est parvenu à en extraire un, même du papier à filtre suédois le plus pur.

On peut dire que les phénomènes chimiques, qui président à la saccharification par la diastase, sont encore inconnus sous plus d'un rapport.

Au commencement, on admettait que l'amidon était *complétement* transformé en sucre par la diastase. On trouve même, dans des traités de chimie analytique, des indications sur le dosage de l'amidon, par sa transformation en sucre, au moyen de la diastase (2).

Musculus (3) annonce que la transformation de l'amidon par la diastase ne peut jamais être opérée d'une manière complète. 3 molécules d'amidon donneraient régulièrement naissance à 2 molécules de dextrine et seulement à 1 molécule de sucre.

Payen a combattu cette opinion et affirmé que l'on obtiendrait de plus grandes quantités de sucre, correspondant, non pas à un tiers mais à la moitié de l'amidon employé. Balling, lui aussi, dans son Traité de chimie de la fermentation (*Lehrbuck der Gæhrungschemie*), assure que dans ses essais il a obtenu une quantité de sucre plus grande, s'élevant même jusqu'aux deux tiers de l'amidon employé.

En tout cas, ces recherches conduisent à ce résultat commun *que l'on ne parvient jamais à transformer complétement l'amidon en sucre, au moyen de la diastase, mais qu'une partie importante n'est transformée qu'en dextrine.*

Des recherches récemment entreprises par Schwarzer (4), dans cette direction, ont confirmé le résultat de celles de Payen, savoir que : pour 2 molécules d'amidon, il se forme 1 molécule de sucre et 1 molécule de dextrine.

Ce n'est qu'à des températures supérieures à 60° centigrades qu'il s'est formé du sucre et de la dextrine, dans le rapport indiqué par Musculus, de 1 molécule de sucre pour 2 de dextrine.

Des recherches entreprises par l'auteur de ce compte-rendu, les unes avec E. Schultze (5), les autres, par lui seul (6), ont fait retrouver la proportion de 1 molécule de sucre pour 1 de dextrine, dans de nombreux moûts sucrés de l'industrie. L'auteur s'est cru (7) autorisé à définir *l'action normale de la diastase sur l'amidon, en disant que, pour 1 équivalent de sucre, il se forme toujours 1 équivalent de dextrine, mais qu'il n'est pas possible de transformer complétement l'amidon en sucre par la diastase.*

Les choses en étaient là, lorsque O'Sullivan (8) annonça, le premier, que le sucre qui se forme par l'action de la diastase sur l'amidon, n'est point du sucre de raisin (dextrose) $C^6H^{12}O^6$, mais une espèce de sucre de propriétés essentiellement différentes, à laquelle il donne le nom de *maltose*. E. Schulze (9) confirma ce résultat.

La maltose réduit la liqueur de Fehling en moindre proportion que la dextrose (100 de mal-

---

(1) Von Wittich. *Pflüger's Archiv für Physiologie*, 1870, t. III, p. 347.

(2) Il est évident que cette méthode n'a jamais été essayée dans la pratique, car elle repose sur des suppositions erronées.

(3) Musculus. *Annales de chimie et de physique*, 1860, t. LX, p. 203.

(4) Schwarzer. *Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. Ier, p. 212.

(5) Schulze. *Journal für Landwirthschaft*, 1872, p. 209.

(6) *Zeitschrift des Vereins für Spiritusindustrie*, 1870 et 1874.

(7) *Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle*, 1873.

(8) O'Sullivan. *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, mars 1874.

(9) Schulze. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1874, t. VII, p. 1047.

tose = 66 ou 67 parties de dextrose), elle dévie le plan de polarisation de la lumière à droite plus fortement que la dextrose ($a = 149.5$ ou 150.6) et elle possède, d'après O'Sullivan et Schultze, la composition $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Ainsi serait mise en question toute l'équation de la transformation de l'amidon par la diastase, qui, jusqu'à présent, était formulée comme il suit :

$$\underbrace{2C^6H^{10}O^5}_{\text{Amidon.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Sucre.}} + \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}}$$

Un travail de Dubrunfaut (1) peut jeter quelque lumière sur la constitution de la maltose. Dubrunfaut a prouvé que, tandis que la diastase est sans influence sur la maltose, l'acide sulfurique étendu la transforme en dextrose, à l'ébullition, en lui faisant absorber de l'eau. La maltose doit donc contenir un groupe (vraisemblablement $C^6H^{10}O^5$), qui est interverti par l'acide sulfurique. Selon Dubrunfaut, il se formerait transitoirement de la maltose pendant la réaction de l'acide sulfurique sur l'empois d'amidon. Quant on oxyde la maltose par la solution de Fehling, il reste un groupe non oxydé, qui se transforme en un corps doué du pouvoir réducteur de la dextrose lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique (Mærcker). Toutes ces indications permettent de regarder comme possible que la maltose se soit formée par rapprochechement de groupes réducteurs, $C^6H^{12}O^6$, et de groupes non réducteurs, $C^6H^{10}O^5$. D'après le pouvoir réducteur de la maltose pour la solution alcaline de cuivre (de 66 à 67 pour 100 de celui de la dextrose), la maltose aurait pour formule :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^{12}O^6 \\ C^6H^{10}O^5 \\ C^6H^{12}O^6 \end{matrix}\right\} + xH^2O$$

et l'équation de transformation de l'amidon, par la diastase, serait :

$$\underbrace{4C^6H^{10}O^5}_{\text{Amidon.}} + 2H^2O = \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}} + \underbrace{C^{12}H^{34}O^{17}}_{\text{Maltose.}}$$

D'après la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, instituée par Schulze et O'Sullivan, on pourrait, du reste, considérer la maltose comme formée de $C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5$; mais cette formule n'expliquerait ni le pouvoir réducteur de la maltose ni la formation de maltose et de dextrine au moyen de l'amidon. En termes plus précis, on doit donc maintenant définir la transformation de l'amidon sous l'influence de la diastase, en disant que l'amidon donne naissance à deux groupes réducteurs, $C^6H^{12}O^6$, et à deux groupes non réducteurs, $C^6H^{10}O^5$, l'un de ces derniers restant combiné avec les deux groupes réducteurs pour constituer la maltose.

Peut-être conclura-t-on que la molécule d'amidon contient au moins quatre fois le groupe $C^6H^{10}O^5$.

La formation de la maltose et de la dextrine marque le terme de l'action de la diastase, de telle sorte que l'amidon ne se transforme pas complétement en sucre.

Comment se fait-il que, dans les opérations de la fabrication de l'alcool, le mélange de maltose et de dextrine, obtenu au moyen de la diastase du malt, soit capable de fermenter complétement en peu de temps, bien que la dextrine soit très-peu apte à fermenter? A la vérité, il semble, d'après les recherches de Barfoed (2), que la dextrine soit capable de fermenter directement par la levûre; cependant la faculté de fermentation de la dextrine (3), observée par Barfoed, était si faible, qu'elle est loin de suffire pour expliquer ce qui se passe dans la pratique de la fermentation. Il doit donc y avoir, pendant la fermentaiion, une action ultérieure de la diastase, action qui transforme la dextrine en matière fermentescible. On

---

(1) Dubrunfaut. *Annales de chimie et de physique*, t. XXI, p. 278.

(2) Barfoed. *Journal für praktische Chemie*, 1872, t. VI, p. 334.

(3) En trois semaines, un peu plus du quart de la dextrine avait fermenté. Je ne peux donc me ranger à l'avis de M. A. Mayer (*Gæhrungschemie*, p. 27) qui veut trouver dans la faible fermentescibilité de la dextrine, observée par Barfoed, *la solution la plus simple qu'il y ait au monde de la question*, en affirmant que pendant les opérations de la distillation toute la masse de dextrine fermente en peu de temps. Je maintiens, au contraire, que la diastase exerce une action ultérieure.

peut se représenter que, par l'action de la diastase sur l'amidon, il se forme, d'une part, un groupe fermentescible réduisant la solution de cuivre, $C^6H^{12}O^6$, et, d'autre part, un groupe fermentescible non réducteur, $C^6H^{10}O^5$, et que l'action de la diastase est ainsi terminée provisoirement; cependant, aussitôt que la fermentation a décomposé une partie du groupe $C^6H^{12}O^6$, la diastase peut agir de nouveau en reproduisant le rapport primitif de 1 à 1, et ainsi de suite, jusqu'à ce que, la fermentation se prolongeant, la dextrine ait été complétement intervertie.

Question intéressante : La maltose est-elle complétement fermentescible, ou bien les groupes réducteurs (par conséquent 66 ou 67 centièmes de la maltose) sont-ils les seuls qui fermentent ainsi qu'on peut l'admettre d'après la manière dont la maltose se comporte en présence de la solution de Fœhling?

Ce qui plaide en faveur de la nécessité, affirmée plus haut, d'admettre l'action ultérieure de la diastase pendant la fermentation, ce sont les observations de la pratique auxquelles on doit reconnaître une grande force démonstrative.

Si, par exemple, on empêche à dessein l'action ultérieure de la diastase, ce que l'on peut faire en chauffant le moût, lorsque la saccharification est terminée, l'intensité de la fermentation consécutive est bien inférieure à celle que présentent les moûts auxquels on a assuré la libre action ultérieure de la diastase (1).

De même que par le chauffage, l'action ultérieure de la diastase est empêchée par la présence de l'acide lactique; c'est pourquoi tous les moûts, sans exception, fermentent mal quand ils se sont fortement acidifiés. Ces conditions ont été réalisées dans des essais en petit que Delbrück a exécutés à l'instigation de l'auteur, essais dans lesquels de l'acide lactique avait été ajouté à de l'empois sucré et additionné de levûre.

On doit donc, pour le moment, tenir l'action ultérieure de la diastase comme nécessaire et utile pour le cours de la fermentation, et s'efforcer d'exclure dans la pratique tout ce qui peut nuire à cette action.

PRÉPARATION DU MALT

La préparation du malt pour la distillerie ne se distingue en rien de celle du malt destiné à la brasserie; nous pouvons donc nous borner à renvoyer aux développements qui concernent cette industrie.

Il y a lieu de mentionner ici un procédé remarquable qui a été recommandé par Fleck, et qui consiste à augmenter la quantité de diastase dans l'orge, en faisant gonfler cette céréale dans l'acide nitrique étendu, de telle sorte que l'on puisse se passer de recourir à la germination. Tous ceux qui connaissent les difficultés d'une préparation uniforme du malt par la germination apprécieront l'importance d'un pareil procédé pour la fabrication de l'alcool. Ce procédé cependant n'a pas résisté à l'épreuve de la pratique.

La formation de la diastase, au moyen des éléments azotés de l'orge, doit-elle être attribuée dans ce cas aux propriétés acides ou aux propriétés oxydantes de l'acide nitrique? L'auteur n'ose le décider. Fleck incline à admettre le premier mode d'action. Cependant maints chimistes (2), considérant les ferments comme des produits d'oxydation des matières albuminoïdes, il resterait à décider si, dans ce cas, l'acide nitrique n'a pas agi comme oxydant.

APPAREILS ET MÉTHODES POUR L'ÉTUDE DES MATIÈRES BRUTES ET DES PRODUITS DE LA DISTILLERIE

La détermination de la valeur de l'orge qui sert à la préparation du malt est une opération très-importante au point de vue de la fabrication rationnelle de l'alcool; car la valeur de cette fabrication dépend directement de la quantité de diastase qui se forme pendant la ger-

---

(1) C'est ce qui a lieu régulièrement dans les opérations de la brasserie, lorsque l'on fait bouillir le guillage ; de là aussi la fermentation incomplète (nécessaire) de la bière et l'arrière-fermentation que l'on peut attribuer à la dextrine.

(2) Hüfner. Uber ungefornete Fermente, *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 372.

mination. Cependant on n'a vu se produire jusqu'à ce jour aucun procédé de ce genre, car il n'est pas d'industrie qui soit plus arriérée que la fabrication des spiritueux.

Toutefois des procédés simples pour la détermination de la valeur des pommes de terre, selon leur teneur en amidon, se sont de plus en plus introduits, au cours des dernières années, dans la fabrication de l'alcool. Tous les procédés de ce genre reposent sur ce que la composition de la substance sèche des pommes de terre ne présente que de faibles variations; 100 parties de substance sèche contiennent, en moyenne:

Matières albuminoïdes	8.0	parties.
Graisse	1.2	—
Amidon	80.0	—
Gomme, matière pectique, acide prussique	2.8	—
Fibre végétale	4.4	—
Substances minérales	3.6	—

La substance sèche de la pomme de terre se compose de $^4/_5$ d'amidon. La densité (1.5) de cette matière est supérieure à celle de l'eau. La pomme de terre elle-même possède donc une densité d'autant plus forte qu'elle est plus riche en substances sèches. Des tableaux que Pohl et Balling ont construits permettent, étant donnée la densité, de trouver la teneur des pommes de terre en substances sèches, et, par conséquent, en amidon. Des recherches (1) commencées par O. Abesser, à l'instigation de l'auteur, et poursuivies par F. Holdefleiss, ont démontré la nécessité urgente de la révision des tableaux actuellement usités (2).

On recommande des méthodes très-diverses pour la détermination de la densité (3).

D'après la méthode de Krocker, on jette dans une solution de chlorure de sodium les pommes de terre à essayer, et on en détermine la densité en ajoutant de l'eau ou une solution de chlorure de sodium concentrée jusqu'à ce que le poids spécifique du liquide soit égal à celui de l'échantillon, c'est-à-dire jusqu'à ce que la plupart des pommes de terre soient tenues en suspension. (Ce procédé est souvent employé dans la pratique)

Le procédé que Mohr a indiqué pour la détermination de la densité et que Stohmann a adapté à l'examen des pommes de terre est plus exact, mais plus difficile à exécuter. Il faut un cylindre de verre, une burette divisée en centimètres cubes, et deux fils métalliques de longueur différente. Avant l'essai, on mesure la quantité d'eau qui remplit dans le cylindre l'espace entre les deux pointes, et on introduit dans ce cylindre l'échantillon de pommes de terre dont on a déterminé le poids. La différence entre les deux affleurements de l'eau indique le volume des pommes de terre. (Ce procédé n'est utilisé que dans le laboratoire; on ne saurait guère le conseiller pour la pratique, car ce dosage ne peut être exécuté que pour de petits échantillons.)

Le procédé qui donne les résultats les plus prompts consiste à déterminer, dans des appareils spéciaux, la diminution de poids des pommes de terre sous l'eau. Ces appareils se composent généralement d'une balance dont l'un des fléaux supporte un plateau destiné à recevoir le poids, et l'autre deux corbeilles de fils métalliques situées l'une au dessous de l'autre, et destinées à recevoir les pommes ee terre. Dans la corbeille supérieure, on détermine le poids absolu des pommes de terre; tandis que la corbeille inférieure est vide et plonge dans l'eau; les mêmes pommes de terre sont alors pesées sous l'eau dans la corbeille inférieure, et la diminution de poids fait connaître la densité. Ce procédé est le plus usité dans la pratique et le plus recommandable; il peut être exécuté avec de grands échantillons de qualité moyenne, par une main peu exercée.

Le procédé qui vient d'être décrit a reçu de la part de Schwarzer et de Hurtzig, des perfectionnements consistant en dispositions très-commodes pour la pratique. Schwarzer emploie une balance à bras inégaux. Un poids mobile peut se mouvoir sur le plus long des deux bras;

(1) *Zeitschrift des Landwirschaftlichen Central-Vereins für die Provinz Sachsen*, 1874.

(2) La quantité réelle de substance sèche est exagérée, dans ces tableaux, de 2 pour 100.

(3) Voir aussi le Mémoire de Scheibler sur l'industrie de l'amidon dans les Comptes-rendus de Hofmann sur l'Exposition de Vienne.

des divisions marquées sur le fléau indiquent en centièmes la quantité d'amidon qui se trouve dans un poids déterminé de pommes de terre.

Hurtzig a appliqué à la détermination de la densité le principe du dynamomètre; malheureusement, sur l'échelle de son appareil, les centièmes d'amidon ne sont pas indiqués; cette omission, du reste, serait facile à réparer.

Ajoutons que le procédé le plus recommandable pour la détermination de la densité est celui qui, à exactitude égale, permet d'examiner les échantillons les plus considérables.

Pour doser les matières fermentées et les matières fermentescibles dans les moûts, le saccharomètre construit par Balling donne des indications qui, à la vérité, ne possèdent pas une valeur absolue, mais qui sont suffisantes pour des essais comparatifs. Cet instrument s'est complétement intronisé dans la pratique. L'appareil de Balling indique en centièmes le poids de sucre que contient le moût. Il est vrai que le saccharomètre indique aussi les autres substances qui accompagnent le sucre; mais la proportion de celles-ci est assez constante. Lorsque le saccharomètre indique 100 degrés dans un moût de pommes de terre, il y en a de 92 à 94 qui correspondent à des matières véritablement fermentescibles (sucre, soit maltose et dextrine). D'autre part le saccharomètre n'est généralement employé que pour permettre de déterminer, d'après la différence des indications, après et avant la fermentation, la quantité de sucre détruite par cette dernière; aussi ne saurait-on recommander assez l'emploi de cet instrument : Balling a rendu un grand service en l'introduisant dans la pratique.

Les indications du saccharomètre dans les moûts fermentés sont beaucoup moins exactes que dans les moûts doux, parce que, d'une part, l'alcool modifie la densité, et que, d'autre part, la fermentation donne naissance à des produits secondaires qui se forment en quantités variables.

Les nombres suivants confirment cette assertion :

Moût fermenté, débarrassé d'alcool par l'ébullition.

Centièmes indiqués par le saccharomètre.	Centièmes de sucre et de dextrine.
3.43	1.20
3.63	1.52
3.13	1.37
6.22	3.02
6.49	2.86

Pour le dosage des acides dans les moûts et dans le liquide contenant la levûre, on se sert principalement de *l'oxymètre de Lüdersdorff*. Il se compose d'un tube gradué surmonté d'une boule; ce tube est rempli de moût jusqu'au 0; à ce moût on ajoute de l'ammoniaque d'une densité de 0.9973 jusqu'à ce que le papier rouge de tournesol soit bleui; on lit sur le tube gradué la quantité d'ammoniaque ajoutée. La graduation correspond encore aujourd'hui aux poids qui ont le grain pour unité; il serait désirable que l'on transformât cette graduation de telle sorte qu'elle répondît à des poids exprimés en grammes.

Les moûts de pommes de terre fermentés ne doivent pas dépasser 2 ou 3 degrés de cet appareil, le liquide contenant la levûre ne doit pas dépasser 5 ou 6 degrés.

L'acidimètre de Keller se compose d'un compte-gouttes; l'alcali servant à la neutralisation est ici du carbonate de sodium, le papier de tournesol est employé comme indicateur.

Ces deux instruments, maniés avec quelques soins, permettent d'atteindre le but que se sont proposé leurs constructeurs, c'est-à-dire de déterminer, au moins approximativement, la quantité d'acide.

Le besoin ne se fait donc pas sentir de ces appareils compliqués que l'on recommande fréquemment, et qui, circonstance aggravante, sont construits d'après des principes erronés.

Dosage de l'alcool. — L'alcoolomètre est l'instrument qui permet de doser, de la manière la plus exacte, l'alcool contenu dans les liquides ne renfermant que de l'alcool et de l'eau.

Les tableaux alcoolométriques, correspondant à ces instruments ont été dressés et calculés principalement par Gay-Lussac, Tralles, Richter, Fownes, et récemment par Brix.

Le procédé du dosage de l'alcool dans les moûts est plus compliqué, parce que ces liquides contiennent, à côté de l'alcool et de l'eau, des substances dissoutes d'une plus grande densité.

Balling, dans sa théorie de *l'atténuation*, a utilisé pour le dosage de l'alcool l'augmentation de densité qui se produit dans les moûts lorsque l'on chasse l'alcool par l'ébullition et qu'on le remplace par de l'eau. Exposer ici en détail la théorie de l'atténuation nous conduirait trop loin; il nous suffira de renvoyer le lecteur à la chimie de la fermentation (*Gæhrungs-chemie*) de Balling, aux Industries agricoles (*Landwirthschafliche Gewerbe*) de Otto, à la Chimie technique (*Technische Chemie*) de Muspratt-Stohmann, à la Fabrication de l'alcool (*Spiritus-fabrikation*) de Schwarzwæller (1).

L'auteur du présent Mémoire peut affirmer, d'après son expérience personnelle, que les nombres fournis par l'atténuation, s'ils ne présentent pas une exactitude scientifique absolue, sont suffisants pour la pratique.

Parmi les autres méthodes de dosage de l'alcool, nous pouvons encore mentionner les suivantes :

Procédé de distillation.— On distille un certain volume de moût (pas moins de $^1/_4$ ou $^1/_2$ litre), et on détermine la quantité d'alcool contenu dans le liquide distillé d'après la densité (soit à l'aide du pycnomètre, soit à l'aide d'un aéromètre, soit à l'aide de l'appareil Westphalmohr).

Méthode de Silbermann. — Elle repose sur ce fait que l'alcool et l'eau se dilatent différemment sous l'influence de la chaleur, l'alcool, depuis son maximum de densité, se dilatant 3 $^1/_2$ fois autant que l'eau. L'instrument de Silbermann ressemble à un *dilatomètre.*

Le *vaporimètre de Geissler* est fondé sur le principe de la différence de tension des vapeurs d'eau et d'alcool.

Méthodes ébullioscopiques. — Elles reposent sur la propriété des mélanges d'alcool et d'eau de bouillir à des températures d'autant plus basses que la teneur en alcool est plus élevée.

Les méthodes de l'atténuation et de la distillation conviennent aux conditions de la pratique pour le dosage de l'alcool; les autres méthodes exigent une main très-exercée et des instruments exacts.

PRATIQUE DE LA FABRICATION DE L'ALCOOL

1° Traitement des pommes de terre

Autrefois les pommes de terre étaient exposées dans une chaudière à l'action de la vapeur d'eau sans pression, puis broyées entre des cylindres et saccharifiées par addition de malt dans une cuve à fermentation.

Dans ces dernières années, on a substitué avec grand succès à ce procédé de préparation des moûts un autre mode opératoire fondé sur un principe entièrement nouveau et consistant dans l'emploi de la vapeur sous pression. Ce procédé a été développé dans trois directions différentes par Hollefreund, par Bohm et par Henze.

Simplifier les opérations de la distillerie et tirer un meilleur parti des matières premières : tel est le but de ces trois systèmes. S'ils ne réalisent pas encore la perfection, on ne saurait nier que leur apparition ne marque un progrès notable dans la fabrication de l'alcool; aussi nous arrêterons-nous particulièrement sur la description de ces appareils.

L'appareil de Hollefreund se compose d'un vase cylindrique disposé horizontalement, ressemblant à un générateur de vapeur, et doit, pour déterminer la fermentation de 4000 litres de moût, avoir une capacité de 6000 litres avec une hauteur de 1 mètre 60, et une longueur de 3 mètres.

(1) Voir aussi le Mémoire sur la bière de C. Lintner dans les Comptes-rendus de Hofmann sur l'Exposition de Vienne. — Ce compte-rendu ne tardera pas à paraître. Dr Q.

Les pommes de terre sont introduites dans l'appareil par un *trou d'homme* par lequel on peut pénétrer pour nettoyer l'intérieur, et chauffées, quand l'ouverture a été fermée, au moyen de jets de vapeur qui s'échappent du fond de l'appareil par une série de trous et qui se répandent directement sur les pommes de terre dont la quantité est de 50 à 60 *centner* pour la capacité indiquée plus haut. On permet à la température de s'élever dans l'appareil jusqu'à 137 ou 143° centigrades (de 2 à 2 $^1/_2$ atmosphères de tension). On met alors en mouvement un agitateur qui se compose de couteaux disposés en spirale autour d'un arbre. A cet effet, on communique d'abord le mouvement avec la main, car la mise en train de l'appareil est difficile, puis on imprime un mouvement rapide au moyen d'une poulie et d'une courroie de transmission, ce qui a pour effet d'écraser les pommes de terre chauffées par la vapeur à haute pression. Cette opération dure au moins vingt minutes. Quand elle est terminée, on ouvre une soupape qui donne issue à la vapeur, de manière à laisser descendre la température à 106 degrés environ. Cependant cette température serait encore suffisante pour paralyser l'activité de la diastase qu'il faut maintenant ajouter; il est donc nécessaire de refroidir artificiellement. Dans l'ancien procédé, où l'écrasement des pommes de terre exigeait un temps considérable, le contact de l'air suffisait. Hollefreund a eu recours au principe de *la production du froid par vaporisation.* Aussitôt que la pression dans la chaudière est égale à celle de l'atmosphère, on referme la soupape, et l'on met en marche une pompe à air pourvue d'un condensateur, reliée avec l'appareil. On fait ainsi entrer la matière en ébullition. La chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau est empruntée à la masse du moût, et ce dernier se refroidit rapidement. Si l'on dispose d'une pompe à air puissante, il n'est pas difficile d'abaisser en quinze minutes la température de 106 à 65° centigrades. Cette dernière température est celle qui convient à l'action de la diastase. La raréfaction de l'air ainsi produite dans l'appareil est alors utilisée pour faire monter par absorption le malt préalablement réduit en bouillie avec de l'eau dans un vase de fer, en vue de déterminer la saccharification qui s'accomplit, du reste, dans un laps de temps excessivement court, grâce au traitement des pommes de terre par la vapeur surchauffée.

Lorsque la température du moût est descendue au degré convenable pour la fermentation dans les réfrigérants où il a été porté par l'appareil de Hollefreund agissant à la façon d'un monte-jus, ou bien d'un monte-jus spécial, ou enfin au moyen d'une pompe à moût, le cours ultérieur de l'opération est exactement le même que dans l'ancien procédé.

L'appareil de Bohm ressemble extérieurement, d'une façon presque complète, à l'appareil de Hollefreund, c'est dire qu'il se compose d'une chaudière dans laquelle on soumet les pommes de terre à l'action de la vapeur; la vapeur arrive, non-seulement du bas de l'appareil, mais aussi des côtés, au moyen de soupapes disposées à peu près à la moitié de la hauteur des pommes de terre qui remplissent l'appareil. Cette disposition a pour effet de distribuer la vapeur plus également.

L'*agitateur* et le *réfrigérant* diffèrent de ceux de l'appareil de Hollefreund. L'installation imaginée par Bohm n'exige pas de pompe à air. Le moût bouillant est refroidi par une combinaison d'agitateurs et de réfrigérants.

Bohm n'a pas garni son agitateur de couteaux, mais de vases en tôle, plats, cylindriques, hauts, et ayant 4 centimètres de diamètre à l'ouverture, portant sur leur surface des saillies en forme de couteaux, ce qui a pour effet d'écraser les pommes de terre lorsque l'agitateur est mis en mouvement, ou plutôt de les couper en tranches minces.

Les cylindres de tôle sont disposés sur un axe creux, de telle sorte que l'eau de refroidissement peut les traverser et sortir par un second tuyau représentant également un axe creux. Dans l'appareil de Bohm, on accélère encore le refroidissement en injectant, du dehors, de fins jets d'eau au moyen de tubes percés de petits trous.

Quant on a refroidi le moût à la température voulue, on fait couler le malt en bouillie, contenu dans une cuve située au-dessus de l'appareil, dans l'intérieur de la chaudière de Bohm, à l'effet de produire la saccharification du moût.

La saccharification terminée, on ne doit pas retirer le moût de l'appareil, mais le refroidir jusqu'à la température de fermentation, par circulation d'eau froide dans l'agitateur; ce n'est qu'alors qu'on peut le soutirer dans les cuves à fermentation.

L'appareil de Bohm se distingue donc de celui de Hollefreund, en ce que le moût y reste du commencement à la fin de l'opération et qu'on n'a pas besoin de l'en retirer ni de le porter dans un bac à refroidissement pour l'amener à la température de fermentation.

Plus simple que l'appareil de Hollefreund, l'appareil de Bohm a aussi l'avantage d'une plus grande propreté, car il permet d'éviter complétement l'introduction du moût dans des monte-jus refroidisseurs, etc., et, par conséquent, de supprimer tout récipient intermédiaire, toujours nuisible à cause de la formation de l'acide lactique.

Du reste, l'appareil de Bohm a ce désavantage que l'on fait, par jour, une opération en moins que dans l'appareil de Hollefreund, parce que le refroidissement à la température de fermentation, exigeant environ une heure, le moût reste plus longtemps dans la chaudière, tandis que dans la disposition adoptée par Hollefreund l'appareil est prêt à servir de nouveau lorsque la saccharification est terminée. On pourrait, du reste, éviter cet inconvénient en adoptant un réfrigérant particulier, mais on perdrait ainsi l'avantage d'une plus grande propreté que l'appareil de Bohm présente sur celui de Hollefreund. Le premier ne consomme pas une quantité d'eau considérable. Pour refroidir 1 litre de moût de la température de l'ébullition à la température voulue, il faut un $^1/_2$ litre d'eau entre 11 et 14 degrés. Pour refroidir de nouveau ce litre de matière et l'amener à la température de fermentation, il faut 2 litres d'eau, toujours entre 11 et 14 degrés.

Dans l'appareil de Hollefreund, le condensateur seul exige environ $^5/_4$ de litre d'eau par litre de moût.

Henze a apporté à la désagrégation des pommes de terre, au moyen de la vapeur surchauffée, une modification très-simple et que l'on peut mettre en pratique sans grands frais. L'appareil de Henze se compose d'un générateur de vapeur vertical, en fer, à fond conique, sans agitateur. Lorsque les pommes de terre sont cuites, comme dans l'appareil de Hollefreund ou dans celui de Bohm, on ouvre le robinet du tuyau de vidange. Ce dernier a une ouverture de 10 centimètres, il est disposé à la partie inférieure du générateur. Son ouverture n'est pas ronde mais présente une forme allongée. On retire du générateur la masse de pommes de terre qui a subi l'action de la vapeur, sans qu'elles soient désagrégées par une disposition mécanique. Cette masse se présente sous forme de bouillie.

Le tuyau de vidange se rend de la chaudière dans une première cuve, pourvue d'un réfrigérant, permettant d'abaisser la température de la pulpe de pommes de terre. Par additions successives de malt, de pommes de terre et par refroidissement prolongé, on empêche alors la température de monter assez haut pour nuire à l'action du malt.

L'appareil de Henze constitue sans doute un progrès important, bien que de grandes précautions soient nécessaires pour régulariser la température pendant le traitement dans la première cuve. Cet appareil a été introduit dans beaucoup de distilleries, grâce à la simplicité avec laquelle on peut l'installer et à cette circonstance que son installation ne nécessite pas de grands changements. Certainement, l'appareil de Hollefreund et surtout celui de Bohm présentent de grands avantages sur celui de Henze, au point de vue de l'élégance et de la sûreté des opérations; certainement, ils sont plus simples et sont moins affectés par les influences extérieures; mais il faut reconnaître, sans réserve, que l'appareil de Henze rend, à peu de frais, d'excellents services. Comparons maintenant les rendements en alcool des nouveaux et des anciens appareils.

L'appareil de Hollefreund a été *lancé* avec force réclame; on promettait 25 pour 100 d'économie; il a fallu en rabattre beaucoup.

Du reste, le traitement préliminaire des pommes de terre et la désagrégation de leur masse cellulaire sont meilleurs que dans l'ancien procédé, ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'observation microscopique. L'amidon des cellules des pommes de terre cuites à la vapeur par l'ancien procédé était, il est vrai, complétement gonflé; mais les membranes étaient intactes et les cellules elles-mêmes paraissaient s'être séparées les unes des autres par dissolution de la substance intercellulaire. Au contraire, la masse de pommes de terre obtenue par le nouveau procédé, que ce soit par l'appareil de Bohm, par celui de Hollefreund ou par celui de Henze, paraît complétement désorganisée et réduite à un degré de finesse extrême, dans lequel l'amidon, qui n'est plus protégé par une membrane, est directement exposé à

l'action de la diastase; ainsi s'explique la moindre durée de la saccharification qui, dans l'ancien procédé, était de deux ou trois heures et qui est réduite, par le nouveau, à une demi-heure ou un quart d'heure.

Les nombres qui suivent permettront de comparer la désagrégation produite par les divers systèmes.

Des pulpes, préparées d'après l'ancien procédé, contenaient, en amidon non désagrégé, les quantités suivantes exprimées en centièmes de l'amidon total :

Pulpe de bonne qualité	5.22 pour 100.
Pulpe de qualité moyenne..........	7.98 —
Pulpe de qualité inférieure.........	12.13 —
En moyenne...........	8.44 pour 100.

Pulpe préparée par l'appareil de Hollefreund :

Campagne 72-73..................	2.46 pour 100 (1).
— 73-74....................	3.73 — (2).
En moyenne...........	3.10 pour 100.

Pulpe provenant de l'appareil de Bohm :

Campagne 73-74..................	3.85 pour 100 (3).

Pulpe de l'appareil de Heuze :

Campagne 73-74..................	4.48 pour 100 (4).

D'après ce qui précède, le nouveau procédé réaliserait une économie de 5 pour 100 d'amidon.

Autre circonstance à l'avantage des trois nouveaux procédés, c'est que les pommes de terre mieux divisées produisent une pulpe plus liquide dans laquelle la fermentation s'accomplit plus complétement. Nous citerons, à titre d'exemple, les quantités de sucre qui n'ont pas fermenté.

Moûts préparés par l'ancien procédé..............	3.92 pour 100 de sucre.
— par le procédé Hollefreund........	1.39 —
— par le procédé Bohm..............	1.29 —
— par le procédé Heuze.............	1.51 —
Moyenne d'après les nouveaux procédés....	1.40 pour 100 de sucre.

L'excédant de rendement obtenu par l'emploi des nouveaux procédés, si l'on y comprend les effets de la meilleure désagrégation de l'amidon, s'élève à environ 10 pour 100. Ce nombre concorde avec celui donné par la pratique; on est donc autorisé à dire : « Les nouveaux pro-« cédés permettent d'utiliser 10 pour 100 de pulpe de plus que l'ancien procédé. Quant à « l'excédant de rendement de 25 pour 100, promis par les inventeurs de l'appareil Holle-« freund, il est exagéré. »

On peut dire cependant, sans conteste, que l'introduction des méthodes de Hollefreund, de Bohm et de Henze, constitue le progrès le plus essentiel qui ait été réalisé dans la fabrication de l'alcool depuis que l'on fait usage de la vapeur dans ces opérations et notamment depuis l'introduction, dans cette industrie, des appareils distillatoires perfectionnés de Pistorius.

Il est vrai que l'excédant de rendement de 10 pour 100 est accompagné de dépenses assez considérables. Les appareils coûtent plus cher, on consomme plus de vapeur et plus de force, partant, plus de charbon; cette différence pour le combustible peut être évaluée à 25 pour 100 en plus. Les frais absorbent donc toujours, même lorsque les prix sont très-modérés, une partie considérable de l'excédant de rendement, et ceux qui pensent que l'on peut, en une

(1) Moyenne de sept expériences.
(2) Moyenne de sept expériences.
(3) Moyenne de trois expériences.
(4) Moyenne de cinq expériences. Voir Mærcker. *Zeitschrift für Spiritusfabrikation.*

campagne ou deux, couvrir les frais d'acquisition d'appareils plus chers sont dans une grande erreur.

Si l'on nous demandait de décider lequel des trois appareils est le plus recommandable, nous signalerions celui de Bohm, comme étant relativement le plus convenable pour les localités où l'on peut trouver beaucoup d'eau froide, parce que c'est celui qui permet le mieux d'éviter les influences perturbatrices extérieures. Pour les localités qui manquent d'eau, nous engagerions les distillateurs à faire usage de l'appareil de Hollefreund qui donne également des résultats très-satisfaisants. Enfin, a ceux qui redouteraient des changements trop considérables dans leur installation, nous recommanderions l'appareil de Henze dont les avantages ont été suffisamment appréciés plus haut. Quoi qu'il en soit, on ne saurait se refuser à introduire dans la distillerie l'un de ces nouveaux procédés dont nous avons parlé et qu'une expérience de trois ans a suffisamment mis à l'épreuve, car chacun d'eux constitue un progrès.

Un appareil tout nouveau, et que la pratique n'a pas encore suffisamment expérimenté, est celui de Ellenberger (1) qui représente une modification de celui de Henze :

Les pommes de terre tombent d'une chaudière verticale sur une râpe disposée dans une cuve munie d'un réfrigérant, et là elles sont transformées en une bouillie très-claire. Cette râpe doit également, en divisant très-finement le malt destiné à la saccharification, permettre d'employer une quantité beaucoup moins considérable de ce produit. Nous ignorons encore quel jugement l'industrie portera sur cette modification du procédé de Henze ; il est possible qu'il soit favorable, car les dispositions adoptées par Bohm, Hollefreund et Henze sont insuffisantes dans bien des cas. C'est ainsi que l'expérience a appris que les pommes de terre attaquées de la pourriture sèche, mais dont la teneur en amidon était complète, n'étaient pas désagrégées quand elles étaient traitées dans les appareils dont nous venons de nommer les auteurs ; nous avons montré cependant que l'amidon de ces pommes de terre se dissout complétement quand ces tubercules sont préalablement passés à la râpe. Nous avons fait déjà des expériences, en nous servant d'une râpe empruntée à une fabrique de sucre. On peut prédire avec certitude que l'appareil de Ellenberger traitera les pommes de terre d'une façon très-satisfaisante.

D'autre part, jusqu'à ce jour, l'appareil de Henze ne permettait pas de traiter le maïs ; les appareils de Bohm et de Hollefreund ne donnaient, à cet égard, que des résultats médiocres ; le nouvel appareil de Ellenberger promet de combler cette lacune. A la pratique de décider. Les assurances relatives à l'économie du malt seront-elles réalisées ? On ne peut en répondre dès maintenant, car il faut d'abord vérifier si la levûre peut se passer des éléments azotés du malt.

Enfin, au point de vue agricole, la drèche produite par le nouveau procédé et que l'on emploie comme aliment pour le bétail possède une composition toute différente de celle de la drèche obtenue par l'ancien procédé. C'est que, d'une part, le nouveau procédé permet d'opérer sur une pulpe beaucoup plus liquide et que, d'autre part, la désagrégation et la fermentation étant plus efficaces, de plus grandes quantités d'amidon sont transformées en alcool, et qu'ainsi des matières alimentaires exemptes d'azote sont enlevées à la drèche. Il ne sera donc pas hors de propos de donner ici la composition de drèches provenant de pommes de terre de même teneur en amidon (24 pour 100) et traitées différemment.

1 hectolitre de drèche contient :

	D'après l'ancien procédé.	D'après le nouveau procédé.
Substances sèches	$9^{kgr}.07$	$6^{kgr}.00$
Substances protéiques	$1^{kgr}.63$	$1^{kgr}.30$
Matières extractives exemptes d'azote	$5^{kgr}.64$	$3^{kgr}.17$
Graisses	$0^{kgr}.27$	$0^{kgr}.22$
Fibres ligneuses	$0^{kgr}.98$	$0^{kgr}.79$
Matières minérales	$0^{kgr}.66$	$0^{kgr}.53$
Rapport des matières azotées aux matières non azotées	$\frac{1}{3.8}$	$\frac{1}{2.9}$

(1) Ce qui précède était déjà écrit en février 1875 ; depuis lors, l'appareil de Ellenberger paraît avoir fait ses preuves

2° FABRICATION DE L'ALCOOL DE GRAINS

Fabrication de la levûre de presse. — La fabrication de l'alcool de seigle est beaucoup plus ancienne que celle de l'alcool de pommes de terre : cette dernière ne date que du XIX[e] siécle. La production de l'alcool de pommes de terre a cependant dépassé de beaucoup celle de l'alcool de seigle, parce qu'une même surface de terre produit, sous forme de pommes de terre, une plus grande quantité de matière génératrice d'alcool qu'elle n'en produit sous forme de céréales. Un tableau que nous empruntons à E. Thiel (1) indique la proportion.

1 hectare donne, en kilogrammes, le rendement suivant :

	D'après Otto.		D'après E. Kopp.	
Froment	De 1400	à 2000	De 2040	à 2856
Seigle	960	1920	1652	2193
Orge	1360	1900	1958	2610
Maïs	2400	4000	....	....
Pommes de terre	14000	20000	18360	24480
Raves	28000	40000	.....	.....

De là, rendement en :

	AMIDON				ALCOOL EXPRIMÉ EN LITRES POUR 100	
	D'après Otto.		D'après Siemens.		Minimum.	Maximum.
Froment	De 980	à 1500	De 1200	à 1600	15000	24500
Seigle	624	1248	....	....	9500	19000
Orge	800	1140	1400	1600	12000	24500
Maïs	1680	2800	2400	3000	25500	45000
Pommes de terre	2800	4000	4000	4800	42500	72500
Raves	3080	4400 (2)	3000	3600	56000	67000

Les pommes de terre et les raves doivent donc être considérées comme les plantes à alcool proprement dites. On ne doit donc pas s'étonner de voir diminuer de plus en plus la distillerie des grains, car le seigle ne peut être employé seul à la fabrication de l'alcool que dans des conjonctures spécialement favorables, tandis que, jusqu'à présent, on ne peut se passer du seigle pour la fabrication de la levûre.

Par suite de ces circonstances, il n'y a guère de progrès à signaler dans la fabrication de l'alcool de grains; d'autre part, tous les perfectionnements que les industries distillatoires ont faits, en général, ont profité à la fabrication de l'alcool de grains, quand on a pu les appliquer directement.

La fabrication de la levûre de presse, au moyen des céréales, est également restée stationnaire, si ce n'est que l'on a imaginé des dispositions mécaniques plus parfaites permettant d'obtenir et de dessécher la levûre d'une façon plus efficace. Depuis longtemps, par exemple, on a introduit, dans les grandes fabriques, des turbines pour essorer la levûre et remplacer les sacs et les presses usités autrefois. On emploie des filtres-presses semblables à ceux qui ont fait leur preuve dans la fabrication du sucre. Cette innovation a-t-elle été heureuse? Nous ne trouvons pas, dans les publications scientifiques spéciales, de réponse à cette question.

3° FABRICATION DE L'ALCOOL DE MAÏS

Depuis longtemps, on se sert, en Hongrie, du maïs pour la fabrication de l'alcool. Dans ces derniers [illegible]ps, on l'a aussi fréquemment employé en Allemagne pour traiter de plus grandes quantités [illegible] matières, lorsque les pommes de terre ne suffisent pas, et pour prolonger la fabricatio[illegible] [illegible]ndant les mois d'été où l'on ne peut traiter avantageusement les pommes de terre. Du [illegible]e, au point de vue de l'alimentation des bestiaux, on peut recommander vive-

(1) Thiel. F[illegible]ling's *Neue Landwirthschaftliche Zeitung* (Nouveau journal agricole de Fuhling), 1869, p. 59.
(2) Sucre rapporté à [illegible]'amidon.

ment de distiller un mélange de maïs et de pommes de terre (pour une partie d'amidon de maïs, deux parties d'amidon de pommes de terre), car le maïs, grâce à la quantité considérable de graisse qu'il contient, fournit à la drèche la matière qui manque aux pommes de terre.

L'alcool fourni par le maïs possède une odeur désagréable, et n'est guère propre à la fabrication de l'alcool bon goût. Les industriels qui rectifient l'alcool affirment du moins que ce produit est très-difficile à purifier, et ils discutent vivement l'emploi du maïs pour cette fabrication. Cette agitation sera-t-elle suivie d'effet ou bien les intérêts de l'agriculture feront-ils perfectionner les appareils de rectification? C'est ce que l'avenir nous apprendra.

La fabrication de l'alcool qui prospère en Italie, depuis quelque temps, repose presque uniquement sur l'emploi du maïs.

Le maïs est très-difficilement attaqué par la diastase du malt, car son amidon est très-dur et très-dense; ce qui rend plus difficile encore le gonflement et la dissolution de l'amidon de maïs, c'est que le grain contient, indépendamment de l'amidon, de grandes quantités de graisse qui empêchent l'humectation par l'eau. On doit donc apporter un soin tout particulier à dégager préalablement l'amidon par le concassage et la mouture grossière du maïs. L'examen superficiel des moûts de maïs nous apprend que, lorsqu'on ne se préoccupe pas assez de l'écrasement des grains, on trouve, dans le moût saccharifié, un dépôt formé de fragments non attaqués. Les appareils, du reste, si bien disposés, de Hollefreund et de Bohm, ne paraissent pas répondre aux exigences de la désagrégation du maïs. Peut-être l'appareil de Ellenberber rendrait-il de meilleurs services. Indiquer le rendement du maïs en alcool sera montrer combien la désagrégation des grains est encore imparfaite. En effet, 1 kilogramme de maïs pourrait fournir théoriquement 40 litres pour 100 d'alcool. Un distillateur expérimenté, M. W. Schultze, nous apprend qu'en Hongrie on obtient, en réalité, de 24 à 25 litres pour 100, et que, lorsqu'on emploie l'acide sulfureux, cette quantité s'élève à 28 ou 30 litres pour 100.

Ainsi qu'on peut le voir, d'après l'indication précédente, on a trouvé, dans l'acide sulfureux, un agent qui permet de désagréger davantage l'amidon des grains de maïs; on a recommandé de faire ramollir le maïs pendant vingt-quatre heures avec une solution étendue d'acide sulfureux. Cette solution doit contenir, pour agir sur 100 kilogrammes de maïs, 150 ou 200 grammes environ d'acide sulfureux anhydre.

L'acide sulfureux peut être ajouté à l'eau de gonflement sous forme de sulfite de sodium du commerce (dans ce cas il faut ajouter en même temps de l'acide sulfurique pour mettre l'acide sulfureux en liberté), ou être produit par combustion de soufre dans un appareil spécial.

Hatschek (1), par exemple, a construit un appareil de ce genre, qui se compose d'une chambre de combustion pour le soufre et d'une seconde chambre dans laquelle vient se condenser le soufre qui distille sans combustion; de ces chambres les vapeurs d'acide sulfureux pénètrent dans un appareil à colonnes, elles y sont dissoutes par l'eau déversée du haut de l'appareil par une pomme d'arrosoir et la solution est distribuée par un grand nombre de plaques percées de trous ou de toiles métalliques. Elle s'échappe de la partie inférieure de la colonne par un tube recourbé.

L'appareil ordinairement usité pour la préparation de l'acide sulfureux se compose de cornues dans lesquelles on chauffe du charbon de bois avec de l'acide sulfurique; cependant on ne peut nier que l'appareil de Hatschek ne soit plus pratique.

On ne saurait conseiller d'employer un excès d'acide sulfureux dans le travail du maïs, car, dans ce cas, la fermentation serait troublée, et l'alcool pourrait prendre un goût d'acide sulfureux.

En Italie, surtout dans les provinces méridionales, on saccharifie le maïs, non pas avec du malt, mais avec de l'acide sulfurique. Les appareils employés se composent de digesteurs en cuivre, dans lesquels le maïs moulu est traité sous une pression de 2 atmosphères par l'acide

(1) Hatschek. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVIII, p. 246.

à 20 pour 100. Cet acide est ensuite neutralisé par un lait de chaux dans un bac refroidisseur, et le moût qui en résulte est soumis à la fermentation comme dans le procédé ordinaire. Cependant les résultats de ce procédé sont si défectueux et les appareils s'usent à tel point, que, partout où les conditions climatériques l'admettent, on dispose les fabriques en vue de la saccharification par le malt. On peut faire observer ici que la fabricaton de l'alcool par le maïs n'est pas une industrie secondaire, mais une grande industrie indépendante.

4° FABRICATION DE L'ALCOOL AU MOYEN DE MATIÈRES SUCRÉES

Par matières sucrées, nous n'entendons ici que les betteraves sucrées et les résidus incristallisables de la fabrication du sucre (sirop de mélasse).

Il y a peu d'observations à faire sur le traitement des betteraves à sucre, car, en Prusse et dans la plupart des autres pays allemands, les impôts établis sur le volume du moût rendent cette fabrication impossible. Elle ne serait productive que si 100 volumes de moût pouvaient fournir 8 volumes d'alcool absolu. Or, les betteraves ne contiennent pas plus de 12 pour 100 de sucre en moyenne; les plus riches servent directement à la fabrication du sucre qui procure de plus grands bénéfices, de telle sorte qu'il ne reste pour la distillerie que les betteraves les plus pauvres. Enfin, le jus concentré, ne pouvant être traité à cause de la nature mucilagineuse du moût qui en résulte, on ne retire pas plus de 3 ou 4 pour 100 d'alcool de betteraves. Le maximum que puisse atteindre le rendement est de 4 ou 4 $^{1}/_{2}$ pour 100, tandis que du moût de pomme de terre concentré peut fournir de 8 à 9 et même 10 pour 100 d'alcool. A quantités égales d'alcool produit, l'impôt, lorsqu'on fait usage des betteraves, étant double de celui qui pèse sur l'alcool obtenu au moyen des pommes de terre, la fabrication du premier alcool est donc impossible dans les États où l'on impose le volume du moût.

Dans l'Allemagne du Sud, le système des impôts est différent, ce que l'on impose ce n'est pas le volume du moût mais le malt; or, les distilleries de betteraves ne faisant pas usage de malt, ne payent pas ces droits, cependant ces distilleries ne sont pas dans un état très florissant, du moins lorsqu'elles emploient exclusivement les betteraves; les quelques distilleries qui traitent encore des betteraves se servent en même temps de pommes de terre dans la proportion d'un tiers.

En Autriche-Hongrie aussi, de nombreuses distilleries de betteraves se sont élevées depuis l'adoption des nouveaux impôts (*Pauschalirungs-Steuerssystem*), mais au bout de peu de temps elles ont dû cesser de marcher ou s'organiser de manière à traiter les pommes de terre, le maïs ou la mélasse. Les fabricants d'alcool de pomme de terre ont craint que l'adoption d'un nouvel impôt de fabrication ne fît monter de nombreuses distilleries dans des contrées qui, actuellement, n'ont aucune importance pour la fabrication de l'alcool; ils ont redouté une sérieuse concurrence. Jusqu'à quel point ces craintes sont-elles fondées? Il est impossible de répondre à cette question. En France, paraît-il, l'industrie de la fabrication de l'alcool de betteraves est plus répandue et plus prospère.

L. Siemens, en Allemagne (Hohenheim), et Champonnois, en France, se sont attachés avec prédilection et avec succès à perfectionner les procédés de cette industrie.

Dans le système de Siemens, les betteraves lavées sont découpées en tranches minces par un disque à couteaux. Siemens, avant d'extraire le jus, soumet les tranches à un traitement particulier, dont Champonnois ne fait pas usage. Elles sont introduites dans des filets et chauffées à 85 degrés, avec addition d'acide sulfurique, dans un récipient à fond plat. Elles perdent alors toute élasticité et l'eau en extrait plus facilement le jus. On chauffe les récipients soit à feu nu, soit au moyen d'un serpentin de vapeur fermé. Il est inutile d'introduire de la vapeur, car le jus est suffisamment étendu. Les tranches de betteraves qui restent dans les filets sont alors introduites dans le récipient à extraction proprement dit et passent de l'un à l'autre jusqu'à ce que le sucre ait été extrait. On propage la fermentation en portant continuellement une partie du contenu des tonnes où la fermentation a commencé, dans d'autres tonnes récemment remplies. Siemens aurait obtenu, de cette manière, un rendement en alcool s'élevant jusqu'à 5 pour 100.

Le procédé de Champonnois diffère de celui de Siemens par la manière dont s'opère

l'extraction. Siemens laisse, pendant une heure, en contact avec des phlegmes chauds, dans un tonneau muni d'un double fond percé de trous, les tranches de betteraves imbibées d'acide sulfurique, et, au bout de ce temps, il siphonne le liquide dans un nouveau vase contenant des tranches fraîches. L'extraction a lieu ici par déplacement du liquide d'épuisement, et non, comme dans le procédé Siemens, par déplacement des tranches elles-mêmes de récipient en récipient.

La valeur alimentaire des tranches de betteraves provenant de la distillerie est à peu près égale à celle des tranches traitées par le procédé de diffusion, dans la fabrication du sucre.

Extraction de l'alcool de mélasse. — Depuis que l'industrie de la fabrication du sucre prospère, on a de plus en plus tiré parti de la mélasse qui contient de 40 à 50 pour 100 de matières fermentescibles. Cependant l'alcool de mélasse a une odeur et une saveur pénétrantes qui en abaissent la valeur au-dessous de celle de l'alcool de pommes de terre. Au point de vue agricole, les sels de potasse et les combinaisons azotées qui étaient autrefois exportées, alors que l'on vendait la mélasse, font retour à l'agriculture et constituent un engrais précieux. Ce sont là des avantages si considérables, que tous les ans, de nombreuses distilleries de betteraves s'élèvent à côté des fabriques de sucre.

Le traitement des mélasses, en vue de la fabrication de l'alcool, est très-simple. La levûre de seigle ou de malt grillé est à peu près la seule qui soit employée pour déterminer la fermentation. Avant l'introduction de cette levûre, il faut neutraliser, par addition d'acide sulfurique, la chaux (provenant de la fabrication) et la potasse qui communiquent au jus une réaction alcaline. Éviter que cette réaction ne persiste et prendre garde également d'ajouter un grand excès d'acide sulfurique et de chaux, qui ne serait pas moins nuisible.

Les moûts de mélasse, comme les moûts de pommes de terre, sont amenés à 18 ou 20 degrés au saccharomètre, mais ils sont généralement maintenus à une température supérieure (20 ou 25° centigrades). Ils fermentent dans le même laps de temps que ces derniers et moins tumultueusement, de telle sorte que la capacité des récipients est mieux utilisée.

Les résidus de la distillation ne peuvent aucunement servir, tels quels, à l'alimentation du bétail (ils contiennent trop de sels), mais on les fait souvent servir à cet usage après les avoir mélangés avec de la drèche de pommes de terre.

A quoi tient la propriété de beaucoup de mélasses d'être absolument impropres à la fermentation ou de fermenter plus difficilement que d'autres? Cette propriété n'a pas été suffisamment expliquée. Beaucoup de chimistes l'attribuent à des sulfures contenus dans la mélasse.

Aujourd'hui encore, dans les grandes distilleries de mélasse, bien que l'industrie Stassfurth soit dans un état prospère et fournisse des quantités considérables de sel de potassium, on calcine encore le résidu des opérations pour en extraire du carbonate de potassium.

5° FABRICATION DE L'ALCOOL AU MOYEN D'AUTRES SUBSTANCES

Indépendamment des matières dont nous venons de parler, il en est d'autres encore qui servent, mais en quantité bien inférieure, à la fabrication de l'alcool. Pour compléter ce que nous avons déjà dit, nous donnerons ici quelques indications à ce sujet.

Les *topinambours* (*Helianthus tuberosus*) ont déjà été recommandés plusieurs fois pour la fabrication de l'alcool, car ils contiennent, à côté de 1.5 ou de 2.5 pour 100 d'inuline, de 14 à 15 pour 100 de sucre de raisin. Cependant les résultats des expériences sur les rendements en alcool sont très-contradictoires. Balling n'a obtenu que 5 pour 100 d'alcool; Payen a trouvé 9 pour 100. Ces différences tiennent vraisemblablement à la diversité des substances employées.

Les *carottes* (surtout la *carotte géante*), le jus du *sorghum saccharatum* et du maïs contiennent à peine assez de sucre pour qu'il y eût profit à les traiter; en outre, l'alcool de ces provenances possède une odeur très-désagréable.

Nous mentionnerons, à titre de curiosité, que l'on a recommandé, pour la préparation de l'alcool, les baies de l'*Arbutus unedo*, en Italie, ainsi que la *paille d'avoine* (après ébullition avec l'acide sulfurique), et enfin les résidus de la préparation du cidre.

On a aussi essayé l'emploi des *châtaignes* (*Æsculus hippocastanum*) pour la préparation de l'alcool; 100 kilogrammes de châtaignes, après ébullition avec l'acide sulfurique, ont donné le rendement assez important de 633 litres pour 100 d'alcool.

La *préparation de l'alcool de bois* a déjà été proposée, en 1854, par Arnould, Tribouillet et Melsens. Le procédé consiste à transformer la cellulose du bois en sucre, par ébullition avec l'acide sulfurique, à neutraliser le sucre au moyen d'un lait de chaux et à ajouter de la levûre pour faire fermenter. Ce système a cependant peu de chances de succès, car la transformation de la fibre ligneuse en sucre est très-difficile, même quand on fait usage de vases fermés, et exige beaucoup de temps; par conséquent elle revient très-cher. Un procédé approuvé par Payen, en 1867, est peut-être destiné à un plus brillant avenir : s'il fournit du sucre, c'est uniquement à titre de produit secondaire. On fait digérer le bois avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir une pâte à papier. Il faut ensuite neutraliser l'acide chlorhydrique au moyen d'un lait de chaux. On assure que le chlorure de calcium ne nuit pas à la fermentation. Ce procédé serait, du reste, très-recommandable, s'il se confirmait que, dans cette préparation de pâte de papier, on obtienne, pour 100 parties de bois, de 20 à 21 parties de sucre.

Quelquefois on fabrique de l'alcool au moyen des résidus de la teinture à l'indigo (1). Les bains sont abandonnés à eux-mêmes, à une température modérée. L'alcool qui se forme sans la coopération d'aucun être organisé serait dû à l'action d'un ferment (érythrozyme) contenu dans la garance. L'alcool de garance a un si mauvais goût qu'il ne peut servir comme boisson.

Préparation de l'alcool au moyen des lichens. — Stenberg a recommandé pour la Suède la préparation de l'alcool au moyen de la mousse de renne (*rennthiermoos*). Cette industrie pourrait rendre des services à ces contrées pauvres.

La mousse de renne contient, indépendamment de quantités assez considérables d'amidon [amidon de mousse (*moosstærke*) lichénine], une cellulose (amylocellulose) que l'ébullition avec les acides étendus peut facilement transformer en sucre. D'après une analyse de A. Muller, par exemple, une mousse de renne contenait 72.1 pour 100 d'hydrate de carbone, qui, par ébullition avec des acides étendus, pouvait être facilement transformé en sucre fermentescible. Stenberg emploie pour l'inversion un acide chlorhydrique de 1.165 de densité; pour 10 parties de mousse, il prend 1 partie d'acide chlorhydrique. Après l'inversion, on neutralise l'acide libre par le carbonate de calcium, et l'on ajoute de la levûre à la solution de sucre qui, du reste, ne doit pas marquer plus de 5 degrés au saccharomètre. 70 ou 80 parties pour 100 de la solution de sucre obtenue seraient transformées en alcool. La drèche serait très-appréciée comme aliment pour le bétail, surtout quand, pour neutraliser l'acide chlorhydrique, on se sert de carbonate de sodium au lieu de carbonate de calcium.

Enfin, on est allé jusqu'à recommander le charbon de terre pour la préparation de l'alcool. On avait en vue l'éthylène C^2H^4 qui se forme par distillation. Ce gaz, quand on l'introduit dans l'acide sulfurique et que l'on décompose par l'eau la combinaison qui se produit, donne naissance à de l'alcool; mais la quantité d'éthylène que l'on peut retirer du charbon de terre est trop faible pour que ce procédé puisse être productif. Pour le moment, du moins, l'industrie n'a pas à redouter de concurrence de ce côté.

PROGRÈS DANS LES DIVERSES OPÉRATIONS DE LA FABRICATION DE L'ALCOOL

1° PRÉPARATION DU MOUT

Les impôts établis en Prusse et dans la plupart des États allemands sur le volume du moût ont nécessairement poussé les fabricants à tenter de produire, dans un espace donné, la plus grande quantité d'alcool possible. Pour essayer de diminuer la perte de matière qui se produit dans ces circonstances, ils ont eu recours à un procédé qui permet d'opérer sur des

(1) L'auteur de ce compte-rendu connaît un établissement de ce genre situé aux environs de Naples.

moûts épais (*Dickmaischung*). Pour 1 hectolitre de moût on prend 75 ou 80 kilogrammes de pommes de terre et au delà, tandis que, dans l'ancien procédé qui donnait des moûts très-fluides (*Düunmaischung*), on ne prenait que 35 ou 40 kilogrammes pour le même volume de moût.

Les moûts épais contenant de 18 à 20 pour 100 de sucre et au delà, exigent, pour fermenter d'une façon satisfaisante, une préparation et une désagrégation très-minutieuses des matières premières, ainsi qu'une construction particulière des appareils distillatoires, et surtout, enfin, un traitement attentif et spécial de la levûre, de telle sorte que ce procédé, pour maintes raisons, a conduit à l'emploi de nouveaux appareils et à l'introduction générale de la vapeur dans les distilleries.

On ne peut donc refuser au procédé de la *Dickmaischung* [appelé aussi *procédé de l'impôt sur le volume du moût* (*Maischraumsteuer*)], d'avoir favorisé le progrès de l'industrie de la distillerie, bien que, dans ce procédé, les matières premières soient moins bien utilisées que dans celui de la *Düunmaischung*.

Quant aux perfectionnements des divers appareils servant à la préparation du moût (indépendamment des appareils de Hollefreund, de Bohm et de Heuze, qui ont déjà été décrits à propos du traitement des pommes de terre), nous dirons que, depuis peu, on emploie de plus en plus le fer pour la construction des chaudières dans lesquelles on soumet les pommes de terre à l'action de la vapeur; que l'on apporte plus de soins à la construction des cylindres à écrasement; que l'on s'est efforcé d'obtenir les effets les plus énergiques des agitateurs placés dans les cuves où l'on prépare le moût, etc.; cependant toutes ces dispositions ont été tellement dépassées par les appareils qui viennent d'être nommés, que dans quelques années il n'existera peut-être pas une distillerie fonctionnant d'après l'ancien système.

Enfin, on peut faire remarquer ici que les dispositions ayant pour objet la désagrégation du malt sont encore très-défectueuses et exigent de prompts perfectionnements. L'avantage que présente une fine et complète division du malt est trop évident pour que l'amélioration des appareils ne paraisse pas excessivement désirable. On a tout récemment essayé d'y pourvoir en construisant des cylindres à cannelures prismatiques, en modifiant d'une façon spéciale la grandeur et la vitesse de rotation des cylindres lisses, en établissant des moulins, en disposant des agitateurs ou des batteurs dans les cuves où le malt doit être réduit en bouillie; cependant, jusqu'à ce jour, aucune de ces modifications n'a réussi à mériter une faveur complète.

2° DISPOSITIONS POUR LE REFROIDISSEMENT DU MOUT

Dans les anciennes distilleries, on se servait, à cet effet, d'un bac en bois plat, rectangulaire, dans lequel le moût était agité au moyen de ringards manœuvrés par l'ouvrier et refroidis par l'air. Après l'adoption du procédé du moût épais, on eut affaire à des moûts plus difficiles à refroidir, on construisit le bac en métal, et on lui donna une forme circulaire pour faciliter l'emploi d'un agitateur mécanique à rotation. Au début, on employait presque exclusivement le cuivre comme métal; maintenant, on se sert, généralement, du fer, moins coûteux. Pour apporter au moût de plus grandes quantités d'air froid, on combine l'agitateur avec des ailes ou bien l'on dirige un fort courant d'air à la surface du liquide, au moyen de ventilateurs.

Les dispositions réfrigérantes de C. Siemens (Hohenheim) et de L. Siemens ont été moins bien accueillies. Le réfrigérant de C. Siemens se compose d'un récipient de tôle rectangulaire, du reste très-simple, dans lequel le moût arrive sur des plans inclinés, et est refroidi par un courant d'air dirigé en sens contraire. On peut, en été, refroidir ce courant d'air par la glac

On peut dire que l'appareil de Siemens est très-ingénieux. Connu sous le nom d'*exhc* il se compose d'une colonne formée de plusieurs compartiments situés les uns au-dessu des autres. Le moût entre dans le compartiment le plus élevé de la colonne, et tombe immédiatement sur un disque qui tourne dans ce compartiment avec une vitesse de 600 à 800 tours à la minute, projetant, sur les parois, le moût réduit en poussière. Le moût se rassemble et s'écoule par une ouverture en forme d'entonnoir dans le deuxième compartiment construit

comme le premier; il y rencontre un nouveau disque, il est pulvérisé de nouveau et parcourt ainsi successivement tous les compartiments de l'appareil à colonnes. Tandis qu'à l'état de division extrême il descend dans l'appareil; un puissant courant d'air déterminé par l'aspiration d'un exhausteur situé à la partie supérieure vient à sa rencontre. Les appréciations sur l'efficacité de l'exhausteur de Siemens sont très-différentes, et souvent elles ne lui sont pas favorables. On dit, d'une part, qu'il n'est pas possible en été de produire un refroidissement suffisant, et que l'on est souvent forcé de mettre en œuvre des moûts à 25 ou 28° centigrades, température assez élevée pour entraver notablement la fermentation; d'autre part, on reproche à l'exhausteur de transformer le moût en une masse écumeuse qui est très-difficile à traiter dans les cuves à fermentation qu'elle empêche de remplir complétement. Enfin, on peut également douter qu'il soit rationnel de mettre le moût en contact avec d'aussi grandes quantités d'air.

Les dispositions réfrigérantes qui reposent sur le principe du refroidisseur de Liebig ont paru bien plus pratiques. L'appareil de ce genre le plus connu est le refroidisseur à tuyaux de Nægeli; il se compose d'un tuyau intérieur étroit, dans lequel le moût coule de haut en bas et d'un tuyau extérieur plus large, dans lequel l'eau circule de bas en haut. Comme pour refroidir le moût jusqu'à la température de fermentation, il faut, pour chaque litre de moût, 1 $^1/_4$ ou 2 litres d'eau fraîche, cette disposition ne convient qu'aux distilleries disposant d'un excès d'eau froide.

C'est ce qui a lieu à bien plus forte raison pour les dispositions d'après lesquelles le moût est refroidi dans la cuve à fermentation (système Hampel); cette cuve est en métal; elle a double paroi; elle est munie d'un agitateur dans lequel circule un courant d'eau froide. Du reste, dans l'appareil de Henze, il est absolument nécessaire de refroidir par l'eau la chaudière à fermentation pour abaisser à la température convenable la masse de pommes de terre qui arrive surchauffée du générateur.

3° APPAREILS DISTILLATOIRES

L'appareil qui, en Allemagne, a été reconnu par la pratique comme le plus convenable pour la distillation des pommes de terre est l'*appareil à bassin*, de Pistorius, avec la disposition en colonnes, imaginée par Bollmann, des alambics et du système de chauffage antérieur; depuis peu, cependant, on adopte généralement le principe de l'*appareil à colonnes*, à action continue.

La colonne construite par Savalle pour la distillation des moûts étendus a été modifiée par Nœhring, Krause, Reimann, Nægeli, Rœmer et d'autres, et a fait ses preuves, au cours des dernières années, dans les grandes distilleries.

La *colonne à distillation* (l'appareil contient aussi une *colonne à rectification*) se compose d'un système de plateaux placés les uns au-dessus des autres. Le moût arrive dans le premier d'entre eux et descend, de plateau en plateau, en formant un courant continu, tandis que la vapeur, arrivant de bas en haut, est obligée de pénétrer à travers le moût qui se trouve dans tous les plateaux et entraîne les vapeurs alcooliques.

Le plateau inférieur qui, à vrai dire, n'est qu'un compartiment de la colonne distillatoire, est plus grand que les autres (environ 63 centimètres, tandis que les alambics supérieurs ont une hauteur de 21 centimètres) et sert à enlever complétement l'alcool au moût qui a déjà passé dans tous les compartiments supérieurs, et qui a déjà cédé une grande partie de son alcool à la vapeur venant en sens inverse. Pour mieux distribuer la vapeur, on la fait entrer par un tuyau annulaire percé de trous.

Le phlegme débarrassé d'alcool doit s'écouler de la division inférieure par un robinet ou par une soupape; souvent, du reste, on trouve des dispositions qui permettent l'écoulement automatique du phlegme.

Du plateau inférieur, la vapeur pénètre dans le second, par un *support tubulaire* (13 centimètres de hauteur, 21 centimètres de largeur) qui doit être muni d'une *calotte* (29 centimètres de large), laquelle s'élève de 2 centimètres $^1/_2$ au-dessus du fond du second plateau, tandis que le moût s'écoule de celui-ci dans le plateau inférieur, en sens inverse de la vapeur, au

moyen d'un tube de déversement dont l'ouverture se trouve à 8 centimètres au-dessus du fond du second plateau, immédiatement au-dessus du fond du plateau inférieur, et dans une cavité de ce dernier. Les tuyaux de dégagement de la vapeur se trouvent au milieu, les tubes de déversement du moût se trouvent chacun aux côtés opposés de deux plateaux, de telle sorte que le moût, dans chaque plateau, est forcé de parcourir un chemin aussi long que possible.

La vapeur, dans chaque plateau, a à traverser une couche de 8 centimètres de hauteur et produit une désalcoolisation rapide et complète, car, le courant de vapeur et le moût se mouvant en directions contraires, c'est toujours de la vapeur fraîche qui arrive en contact avec du moût déjà presque complétement exempt d'alcool.

Dans la colonne distillatoire de l'appareil primitif de Savalle, il y a une colonne de rectification semblablement disposée. Elle contient aussi un système de plateaux disposés les uns au-dessus des autres et communiquant entre eux par des tuyaux, de telle sorte que le liquide condensé dans le compartiment le plus élevé, après avoir atteint une certaine hauteur, descend par un support tubulaire dans l'alambic qui se trouve immédiatement au-dessus de lui, et finit par passer, de l'alambic inférieur de la colonne de rectification, dans l'alambic le plus élevé de la colonne de distillation. La vapeur, dans la colonne de rectification, s'élève non point par les supports tubulaires ni les calottes, mais par les plaques percées de trous qui constituent le fond des divers compartiments, de sorte que le liquide est pour ainsi dire supporté par la vapeur ascendante.

Comme l'appareil à colonne prend une hauteur considérable, il arrive plus d'une fois que l'on place les colonnes, non les unes au-dessus des autres, mais les unes à côté des autres. En même temps, on empêche ainsi que l'eau-de-vie de première distillation, avec ses produits mauvais goût, ne pénètre dans le moût de la colonne de la distillation et de là dans le phlegme.

Les appareils à action continue possèdent une force de travail plus grande que celle des anciens appareils de Pistorius, et permettent d'obtenir un alcool plus riche; mais c'est se tromper que de croire qu'ils fournissent plus d'alcool, car les anciens appareils distillatoires étaient également capables de désalcooliser complétement le moût. Lorsque dans une distillerie le rendement en alcool est faible, c'est à l'appareil qu'il faut d'abord s'en prendre.

Nous serions entraînés trop loin si nous voulions énumérer seulement les nombreuses modifications de l'appareil à colonnes qui ont été réalisées dans tel ou tel dessein, car elles paraissent à peu près insignifiantes. Il n'y a que l'appareil à colonnes de Illges qu'il y ait lieu de mentionner ici. Il n'a pas subi une longue expérience, il est vrai, mais sa constitution ingénieuse le recommande à l'attention. On a objecté que les nombreuses dispositions régulatrices le rendent trop compliqué. Ce reproche est-il fondé? L'expérience le dira.

L'appareil à action continue de C. Siemens repose sur un principe différent de celui des appareils à colonnes. Il rappelle le réfrigérant de moût, à exhausteur, de L. Siemens. Le moût tombe dans un appareil à colonnes sur des disques en rotation, et il est désalcoolisé par la vapeur qui vient de bas en haut. La vapeur qui sert à la distillation, à son entrée dans la colonne, met en rotation, au moyen d'une turbine à vapeur, les disques auxquels est réservé le pulvérisage du moût coulant de haut en bas.

On a, jusqu'à ce jour, très-peu de données sur l'appareil de Siemens; à Cuba, paraît-il, trois de ces appareils sont employés, avec grand succès, à la distillation des moûts de mélasse de sucre de canne, et donnent, avec peu de combustible, un produit éminemment concentré.

Autrefois, le cuivre servait presque eclusivement à la construction des appareils distillatoires. Depuis peu, on commence à le remplacer par le fer, surtout pour les appareils à colonnes à action continue. C. Siemens recommande, dans la fabrication d'appareils à bon marché, le bois, pour le corps de la machine; dans quelques distilleries, on trouve même des appareils formés de *plaques de grès* disposées à angles droits les unes contre les autres (1).

---

(1) Les meilleures de ces plaques viennent de Solling-sur-le-Weser.

Malgré leur aspect primitif, les appareils ont très-bien fonctionné. Jusqu'à présent, les vapeurs alcooliques qui se dégageaient de l'appareil de Pistorius, étaient déphlegmées au moyen de grands *bassins* de forme lenticulaire, munis d'un refroidisseur à eau; pour les nouveaux appareils de distillation, on s'efforce de remplacer le cuivre par des dispositions plus simples.

C'est ainsi, par exemple, que le déphlegmateur de C. Siemens se compose d'un système d'anneaux placés les uns dans les autres; de là aussi le nom de *déphlegmateur à anneaux.* Les vapeurs alcooliques ont, dans cet appareil, plusieurs chambres à parcourir, chambres dont les parois sont refroidies par l'eau.

Siemens signale, parmi les principaux avantages de son appareil, cette circonstance que les surfaces à déphlegmation ne sont pas horizontales comme dans les bassins de Pistorius et dans les autres déphlegmateurs, mais verticales, et partant, moins exposés aux impuretés; en outre, l'appareil serait très-simple, par conséquent d'une construction moins dispendieuse; enfin, il serait plus puissant, car les surfaces de déphlegmation sont considérables.

Dans les appareils à colonnes à action continue, il y a généralement des déphlegmateurs qui sont formés d'un système de tuyaux étroits dans un vaste récipient plein d'eau; le liquide condensé tombe dans le compartiment supérieur de la colonne de rectification, la vapeur non condensée arrive dans le réfrigérant. Quelquefois, on regarde comme suffisants des condensateurs de forme cylindrique sans tuyaux.

4° APPAREILS A REFROIDIR L'ALCOOL ET AUTRES

En maints endroits, on a conservé, comme appareil refroidisseur, destiné à condenser les vapeurs alcooliques, l'ancien serpentin de cuivre, dans son vaste récipient d'eau. Cependant, les nouvelles distilleries choisissent généralement des appareils plus simples.

Nous pouvons citer : le réfrigérant à cylindre, qui se compose de plusieurs cylindres emboîtés les uns dans les autres et dans lesquels circulent, d'une part, les vapeurs alcooliques et, de l'autre, l'eau froide. Cet appareil est si commode que peu d'autres sont employés. Nous pouvons citer, en outre, le réfrigérant lenticulaire de Schwarz, composé de trois bassins lenticulaires enchâssés les uns dans les autres; la concavité intérieure et la concavité extérieure, ainsi formées, contiennent de l'eau froide. Les vapeurs alcooliques se combinent dans l'espace intermédiaire. Enfin, Siemens a adopté et perfectionné le principe réfrigérant de Liebig : aux tuyaux intérieurs destinés à la condensation de vapeurs alcooliques, il donne une forme de $\asymp$, et obtient, de la sorte, une surface de refroidissement plus considérable. De nombreux efforts ont été faits dans les dix dernières années, en vue de la construction d'un appareil qui permît de mesurer non-seulement le volume de l'alcool qui s'écoule du réfrigérant, mais de déterminer aussi la proportion d'alcool absolu en centièmes, de telle sorte que cet appareil indiquât les litres d'alcool absolu pour 100 de liquide (*Literprocente*) obtenu dans un temps déterminé.

La construction d'un appareil de ce genre est une question brûlante d'actualité, car le gouvernement allemand se propose de frapper d'impôt la production d'alcool au lieu de celle de moût.

Parmi les appareils de contrôle qui ont été proposés jusqu'à ce jour, on peut mettre au premier rang les appareils de Albrecht, à Kœnigsberg; de Niggerath, à Legutz, et surtout de Siemens et Halske, ce dernier a été préféré par le gouvernement et est appelé à se répandre. Il ressemble au gazomètre dont on se sert pour mesurer le volume du gaz d'éclairage; il possède un flotteur dont les dispositions font connaître la concentration de l'alcool.

Les avis sont bien partagés, relativement à l'efficacité de l'appareil de Siemens. Les fabricants d'alcool, dont la grande majorité ne voit pas de salut pour leur industrie dans l'impôt sur le rendement, ne contestent pas l'utilité de la partie de l'appareil destinée à mesurer le volume d'alcool, mais ils élèvent des doutes sur les avantages de la partie qui doit indiquer la concentration; d'autre part, les personnes qui sont intéressées à l'introduction de l'impôt sur le rendement, affirment que l'appareil est parfait.

D'ailleurs, cette question sera bientôt tranchée, car, depuis le 1er janvier 1874, la Russie a

demandé son système d'impôts sur les alcools au principe du rendement contrôlé par l'appareil de Siemens.

Pour les moûts de mélasse, qui sont additionnés d'acide, en vue de l'inversion du sucre de canne, et qui, par suite, fournissent un liquide distillé acide, attaquant les parties métalliques de l'appareil, on doit renoncer provisoirement à adopter le système Siemens. Toutefois, il serait possible de construire l'appareil en un métal (platine ou métal platiné) qui résiste à l'acide.

Nous pouvons terminer ici le compte-rendu de la fabrication de l'alcool pendant les dix dernières années. Si l'on jette un coup d'œil rétrospectif, on constate que cette industrie, après une longue pause, est entrée dans une voie prospère et a réalisé de grands progrès. De plus amples perfectionnements sont encore nécessaires; la théorie des opérations n'est guère qu'ébauchée; aussi, en 1874, la Société allemande des fabricants d'alcool a-t-elle établi une station d'essais à Berlin.

Des dérivés alcooliques et de leurs préparations.

Par le docteur A. Bannow, à Berlin.

La chimie organique, dans la dernière partie de ce siècle, a continué avec succès à mettre en œuvre les produits secondaires de l'industrie. Déjà, depuis longtemps, les résidus des fabriques de gaz, des distilleries de goudron, des savonneries, des fabriques de sucre, etc., servaient de base à des industries indépendantes. D'autres produits de nature organique ont également sollicité des applications. Les chimistes scientifiques ont déblayé le terrain dans tous les sens. C'est alors qu'il a été possible d'entreprendre d'utiliser systématiquement, sur une grande échelle, les produits secondaires de la fabrication des alcools. Le premier essai de ce genre a été exécuté par le fabricant d'alcool M. Kahlbaum, à Berlin, et cette industrie naissante a déjà prouvé qu'elle était douée de vitalité.

L'alcool brut, tel qu'il est fourni par les petites distilleries qui sont en si grand nombre, contient une série d'impuretés dont l'élimination incombe aux fabricants d'alcool. Ces impuretés se trouvent principalement dans deux des produits de l'élaboration de l'alcool brut : le liquide qui apparaît au commencement de la rectification consiste principalement en aldéhyde; celui qui reste, lorsque l'alcool a été chassé par l'eau, est un mélange variable d'alcools propylique, isobutylique et amylique, avec de petites quantités de corps dont le point d'ébullition est très-élevé, vraisemblablement des glycérides.

Considérons ces produits tour à tour, dans l'ordre où on les obtient. Voici, en résumé, les usages que l'on en peut faire :

L'aldéhyde de la première partie rectifiée doit probablement son origine au procédé même que l'on emploie pour purifier l'alcool brut. On sait que l'alcool, étendu à 50 pour 100 environ, traverse une série de cylindres de fer qui sont remplis de charbon de bois récemment calciné. Le charbon n'agit pas seulement mécaniquement en absorbant les produits de mauvais goût; il agit aussi chimiquement au moyen de l'oxygène qu'il condense. Dans la pratique, on remarque que l'alcool, froid au moment où on le verse, s'élève rapidement à 30-40 degrés. L'oxygène condensé dans le charbon ne se borne pas à brûler des corps odorants analogues aux éthers; il brûle aussi une partie considérable de l'alcool et la transforme principalement en aldéhyde. Dans la plupart des fabriques, on emploie, outre le charbon, d'autres agents de purification qui agissent dans le même sens que ce dernier; ce sont toujours des substances oxydantes : chlorure de chaux, caméléon, etc. Dans l'alcool brut, on ne trouve pas d'aldéhyde, tandis que, dans la distillation de l'alcool débarrassé des huiles essentielles par le charbon, on rencontre au début de grandes quantités de ce corps.

Il en est autrement du phlegme, c'est-à-dire du liquide qui reste lorsque l'alcool a été chassé par l'eau. Les corps qui s'y rencontrent, parmi lesquels on a indiqué avec certitude les alcools propylique, isobutylique et plusieurs alcools amyliques isomères, sont des produits de dédoublement de la molécule du sucre, c'est-à-dire qu'ils se sont formés pendant

la fermentation elle-même. Leurs proportions jusqu'à présent n'avaient pu être déterminées que très-approximativement, comme dans le travail de Pinner et de Kræmer (1). On ne trouvait l'alcool propylique notamment qu'en petite quantité. C'est que la plus grande partie distille après l'alcool éthylique et avant les phlegmes; elle se trouve dans le liquide que l'on vend comme alcool impur. Si donc on veut tirer parti de l'alcool propylique en raison de ses propriétés spéciales, on doit modifier la rectification, de manière à recueillir à part la dernière partie de cet alcool impur; on parvient alors à en séparer des quantités considérables d'alcool propylique. Il est, en outre, un fait certain : plus les pommes de terre ont été conservées longtemps, plus les quantités d'alcools supérieurs de la série sont considérables; par conséquent, lorsque l'on conserve les pommes de terre, leur amidon subit une certaine transformation, grâce à laquelle une grande partie de ce corps ne se dédouble plus conformément à la formule (2) :

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^{12}H^6O + 2CO^2$$

Nous ne reviendrons pas ici sur la préparation de l'alcool pur; nous nous bornerons à indiquer comment on obtient les produits secondaires.

On se sert d'appareils à fractionnement dont la construction rappelle, dans son ensemble, la colonne de Savalle, sauf, naturellement, les modifications nécessaires, tenant aux points d'ébullition très-différents des liquides élaborés. L'aldéhyde obtenu par fractionnement multiple, au moyen de ces colonnes, est si pur qu'il serait difficile de le produire autrement en si grande quantité et à cet état de concentration. On l'emploie dans diverses branches de l'industrie chimique, comme, par exemple, dans les teintureries, car le vert de méthyle n'a pas encore universellement remplacé le vert d'aldéhyde. Le produit connu sous le nom de *chloral de crotone* (*crotonchloral*) est depuis quelque temps en faveur pour les usages thérapeutiques. On sait, par des recherches récentes, que ce corps est du chloral butylique. On l'obtient en faisant réagir le chlore sur l'aldéhyde. Il serait difficile autrement de l'obtenir assez pur et en quantité suffisante.

Quant aux phlegmes, ils ont longtemps résisté obstinément à la distillation fractionnée, et il paraissait très-difficile d'opérer en grand, avec succès, cette distillation. On y est cependant parvenu depuis peu, grâce surtout au travail que nous avons déjà cité. C'est que les alcools des phlegmes forment avec l'eau des mélanges à point d'ébullition constant, difficiles à scinder par distillation, tandis que la solution aqueuse d'alcool éthylique ne présente pas ce caractère. Le chemin était tout tracé; enlever l'eau par distillation, c'était le moyen de fractionner avec succès. A cet effet, le produit brut fut mis en contact à plusieurs reprises avec une solution de potasse, enfin avec de la potasse calcinée. Après cette première déshydratation, il fut possible d'opérer une séparation partielle; mais quelques fractions se chargeaient, avec prédilection, des restes d'eau non enlevés par la potasse, et, selon leur point d'ébullition, rendaient nécessaire une dernière déshydratation, soit par la potasse calcinée, soit par la chaux calcinée. Ce n'est qu'après avoir enlevé les dernières traces d'humidité que l'on parvenait, au moyen de fractionnements répétés, à opérer une séparation radicale. Plus tard, on a réussi, en se servant de colonnes spéciales, à éviter les opérations un peu fatigantes de la déshydratation et à obtenir directement des corps tout à fait purs.

De cette façon, les phlegmes se divisent en :

1° Alcool éthylique, qui n'est pas complétement exempt d'alcools à point d'ébullition élevé et dont l'usage le plus heureux est la fabrication de l'acide acétique et de ses dérivés par le procédé rapide (*Schnellessigverfahren*);

2° Alcool propylique;

3° Alcool isobutylique;

4° Alcool amylique.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 401 ; 1870, p. 75.
(2) Voir aussi le Mémoire du docteur Mærcker, sur la fabrication de l'alcool, dans ces *Berichte*.

Indépendamment de ces quatre produits principaux, on obtient aussi des quantités assez importantes de produits intermédiaires, que l'on se contente de séparer approximativement. Ces derniers sont employés tels quels, et, selon leurs points d'ébullition, ils servent soit comme combustible, soit comme dissolvants des couleurs et des laques, etc.

Indépendamment des quatre alcools précédents, nous avons à considérer le premier membre de la série, l'alcool méthylique que l'on prépare en suivant les mêmes méthodes, en faisant usage des mêmes appareils.

Le point de départ de la préparation de l'alcool méthylique, que l'on n'a pas encore trouvé parmi les produits de la fermentation du sucre, est l'esprit de bois brut tel que le fournissent les distilleries de bois. Ici aussi, comme pour les alcools qui se produisent par fermentation, on a affaire à un mélange assez compliqué. Il faut mentionner, après l'alcool méthylique, l'acétone, l'alcool allylique, l'acétate méthylique, ainsi que des produits de condensation de l'acétone ou des acétones supérieures; enfin des quantités considérables de liquides mauvais goût bouillant à des températures élevées. On ne se préoccupe cependant que des trois premiers corps. On effectue la séparation, comme pour les alcools, à l'aide de colonnes, dans lesquelles on soumet l'esprit de bois à un fractionnement systématique, après avoir décomposé l'acétate de méthyle par les alcalis et décomposé par des agents d'oxydation faibles une partie des liquides de mauvais goût. Séparer l'acétone de l'alcool méthylique est assez difficile, car les points d'ébullition de ces deux corps ne diffèrent que de 10 degrés. Cependant cette opération s'effectue heureusement pour l'alcool méthylique, car on réussit à faire disparaître jusqu'aux dernières traces d'acétone. Il est plus difficile de séparer l'alcool allylique qui bout à une température plus élevée.

Les corps dont nous venons de parler, c'est-à-dire principalement l'alcool méthylique, l'alcool propylique, l'alcool butylique et l'alcool amylique servent de base à une industrie assez étendue.

L'alcool métylique trouve une application importante dans la fabrication des couleurs d'aniline : ce n'est plus la rosaniline, c'est la méthylaniline qui sert maintenant presque exclusivement à la préparation du vert et du violet. On a récemment trouvé le moyen de préparer, au moyen de la diphénylamine méthylée, un bleu remarquable par sa pureté. Pour toutes ces applications, il est important d'employer de l'esprit de bois aussi pur que possible, parce que les acétones réagissent sur l'aniline, souillent la métylaniline et en abaissent notablement le rendement, parce que, de plus, elles passent dans la matière et qu'elles en troublent la pureté. Il est donc utile de déterminer exactement la qualité de l'esprit de bois du commerce, car les caractères extérieurs ainsi que les propriétés physiques, telles que la densité, le point d'ébullition, etc., ne fournissent aucune indication certaine sur la teneur en alcool méthylique. On se sert d'une méthode qui livre l'alcool sous la forme d'iodure de méthyle qui manifeste aisément sa présence. On traite à cet effet, par l'iodure de phosphore, la matière à essayer. Kræmer et Grodzki (1) ont modifié de la manière suivante le procédé de Krell (2) : dans un petit matras de 30 centimètres cubes de capacité, muni d'un tube refroidisseur, à angle droit et dans le bouchon duquel passe un entonnoir à gouttes muni d'un robinet, on introduit 15 grammes d'iodure de phosphore iodé, on fait couler 5 centimètres cubes de l'alcool à essayer, et l'on ajoute encore 5 centimètres cubes d'une solution d'iode dans l'acide iodhydrique par parties égales. On place l'appareil de telle sorte que les vapeurs condensées dans le tube refroidisseur retombent, et on chauffe peu de temps; inclinant ensuite le tube refroidisseur, on distille l'iodure de méthyle dans un vase gradué, partiellement rempli d'eau, et, d'après le volume de l'iodure de méthyle, on conclut à la teneur de la matière d'essai en alcool méthylique.

L'alcool éthylique sert à la préparation de l'alcool absolu et de l'éther. Pour le premier, la seule méthode qui se soit implantée dans l'industrie est la méthode de déshydratation par la chaux éteinte. Cela tient au bas prix de ce corps et à la pureté du produit qu'il permet d'obtenir. De la plupart des autres agents de déshydratation qui ont été proposés : sulfate de

---

(1) Kræmer et Crodzki. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1874, p. 1493.
(2) Krell. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1310.

cuivre calciné, sulfate de magnésium anhydre, potasse, etc., les uns n'absorbent pas l'eau complétement, les autres, comme le chlorure de calcium, n'abandonnent l'alcool qu'avec difficulté et attaquent sensiblement les appareils distillatoires. En outre, la chaux ne permet d'opérer avec avantage que sur l'alcool à très-haut degré, à 96 pour 100 au moins. Il n'est point rare que des traces de chaux soient mécaniquement entraînées. On les élimine au moyen d'une rectification opérée avec soin dans des appareils fermés et partant à l'abri de l'humidité de l'air. L'alcool ainsi obtenu est connu dans le commerce sous le nom d'*alcool absolu;* cependant sa force ne dépasse guère 99 $^1/_2$ pour 100. Lorsque l'alcool est destiné à des travaux scientifiques, on enlève ce dernier reste d'eau au moyen du sodium. La chaux employée retient mécaniquement des quantités assez importantes d'alcool que l'on peut en retirer en distillant avec de l'eau. La manière d'en tirer parti est de les convertir en acide acétique.

La méthode bien connue de préparation de l'éther par l'acide sulfurique est la seule usitée. L'éther commercial, ainsi produit, retient de l'alcool et de l'eau. On l'en débarrasse, jusqu'à un certain point, par la distillation. On le sépare complétement de l'alcool, par lavages répétés à l'eau, qui dissout des quantités notables d'éther, et qui, par conséquent, exige un traitement à part. Enfin l'éther exempt d'alcool, mais non d'eau, est desséché au moyen de la chaux. Dans ce cas aussi, il faut enlever les dernières traces d'alcool et d'eau par rectification sur le sodium.

Les alcools fournissent, en outre, la matière de la préparation des acides qui leur correspondent. Les plus importants sont l'acide acétique, l'acide butyrique et l'acide valérianique. L'acide acétique étant l'objet d'une notice spéciale dans ces *Berichte*, et les deux autres étant traités dans le compte-rendu relatif aux acides organiques, quelques mots suffiront. L'alcool éthylique est transformé en acide acétique par le procédé dit *rapide* (*Schnellessigverfahren*), tandis que l'alcool isobutylique et l'alcool amylique sont oxydés par le traitement au bichromate de potasse, additionné d'acide sulfurique. Il faut mentionner encore que, parmi les produits secondaires de l'oxydation, le butyrate de butyle et le valérate d'amyle sont employés dans les arts, tandis que les deux aldéhydes correspondants n'ont pas encore été employés jusqu'à ce jour.

Les alcools, enfin, servent, en quantité notable, à la fabrication de diverses espèces d'éthers, dont un grand nombre sont employés dans les arts, dans la parfumerie et dans la pharmacie. Mentionnons ici :

Le formiate de méthyle,
— d'éthyle,
— d'amyle;
L'acétate de méthyle,
— d'éthyle,
— de butyle,
— d'amyle;
Le butyrate d'éthyle,
— de butyle;
Le valérianate d'éthyle,
— d'amyle;
Enfin le benzoate d'éthyle,
Et le salicylate de méthyle.

ce dernier existe depuis très-peu de temps.

On prépare tous les éthers par des procédés analogues. On distille le sel de sodium de l'acide correspondant et l'alcool en question avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. L'éther brut contient ordinairement de l'eau, de l'acide libre, un peu d'alcool, ainsi que des traces d'acide sulfureux ou d'acide chlorhydrique. On l'en débarrasse plus ou moins complétement, selon le degré de pureté que l'on désire atteindre.

Parmi les éthers d'acides minéraux, les éthers azoteux de l'éthyle et de l'amyle, ainsi que l'azotate de méthyle et d'amyle, ont reçu des applications. Les premiers s'obtiennent, par distillation des alcools avec l'acide nitrique additionné de corps réducteurs, tels que le cuivre ou l'amidon, et servent principalement dans la médecine. Le nitrate de méthyle a servi longtemps à la préparation du vert de méthyle; cependant ses propriétés fortement explosives y ont fait renoncer. Il faut éviter, enfin, l'éthylsulfate de potassium et celui de sodium qui, comme les nitrates, n'ont guère que des usages thérapeutiques. On les prépare en grand par le procédé connu en saturant l'éther sulfurique par le carbonate de chaux et en décomposant le sel de chaux par le carbonate ou le sulfate correspondant.

Les autres dérivés excessivement nombreux des alcools, y compris les dérivés des hydrocarbures aromatiques, ne servent qu'à des usages scientifiques. La fabrique que nous avons citée au commencement de cette notice, et qui était représentée à l'Exposition par une collection de quelques-uns des plus intéressants de ces corps, en prépare couramment en grand nombre. La consommation de ces produits dans les nombreux établissements scientifiques qui existent actuellement est devenue assez importante et augmentera probablement d'année en année, car la succession rapide des travaux scientifiques publiés fait désirer par les chercheurs, animés d'un zèle infatigable, les moyens de se procurer rapidement les corps servant de point de départ à de nouveaux travaux et d'en éviter la préparation longue et pénible. Le principe moderne de la division du travail abandonne au fabricant l'élaboration des combinaisons déjà étudiées et invite de plus en plus le théoricien à pénétrer plus avant dans des domaines inconnus. Or, les alcools, à côté des hydrocarbures aromatiques, fournissent la matière la plus propre à la préparation des nombreuses combinaisons nécessaires dans les laboratoires. La meilleure combinaison consiste donc à réunir à la fabrication décrite dans cette précieuse notice la production de ces produits chimiques. Nous ne voulons pas dire seulement que de cette façon la grande industrie tirera le meilleur parti possible des produits secondaires de la fabrication de l'alcool si faiblement utilisés; mais c'est qu'il y a là une abondance de matériaux telle qu'il est rare d'en rencontter. Considération plus importante : il est impossible, dans le laboratoire, d'effectuer avec la même perfection la séparation de ces corps qui forment souvent des mélanges complexes, car la séparation mécanique ne peut produire de corps suffisamment purs qu'à la condition d'être pratiquée sur une grande échelle. Une seule distillation dans une colonne bien construite sera plus efficace qu'un fractionnement vingt fois répété. On peut le dire sans trop s'avancer,

Pour procéder rationnellement, il faut que la fabrication de ces produits s'adresse de préférence aux corps servant de points de départ, par conséquent employés en assez grande quantité.

Les dérivés alcooliques dont il s'agit ici se divisent en plusieurs classes, dont les plus importantes peuvent être mentionnées ici. Après les alcools, les chlorures, bromures et iodures, que l'on en peut préparer, occupent le premier rang; les dérivés hydroxylés, aldéhydes, acides, acétones et éthers, ont à peu près la même importance. Ensuite viennent les dérivés ammoniacaux, tels que les amines, les amides et les nitriles, tandis que, pour les autres corps plus rares, la science s'intéresse tantôt à l'un, tantôt à l'autre. Un grand nombre enfin des combinaisons plus difficiles à obtenir sert principalement à compléter des collections. De petites quantités suffisent pour cet usage.

Dans la fabrication, il faut souvent se dégager des méthodes usitées dans les laboratoires et remplacer les vaisseaux de verre par des appareils de terre cuite, de porcelaine, d'argent ou de cuivre, tandis que les tubes scellés, employés avec prédilection, font place à de grands digesteurs et que le gaz est remplacé, pour le chauffage, par de la vapeur d'eau sous pression ou surchauffée. C'est surtout dans le choix des récipients que consiste la plus grande difficulté de la préparation des combinaisons qui jusqu'à ce jour n'ont été obtenues qu'en petites quantités dans les laboratoires de chimistes; mais, comme dans d'autres branches, la fabrication des couleurs, par exemple, l'industrie saura surmonter ces obstacles et fournir au chimiste, voué à la théorie ou à la pratique, le corps même le plus rare, aussi abondamment que l'on voudra, dès que des demandes seront assez nombreuses pour que l'on puisse espérer couvrir les frais d'acquisition du matériel nécessaire et ceux de la main-d'œuvre.

Bismuth.

Par M. le docteur Clément Winkler,
Professeur à l'Académie royale des mines, à Freiberg.

Le bismuth a été connu dès le xv^e siècle; on l'appelait *wismat*, *bismutum*, *marcassite*. Pendant longtemps on l'obtenait comme produit secondaire, dans la fabrication de l'émail bleu, où il

se dépose en une couche distincte au-dessous de l'alliage de cobalt formé en même temps que lui. Quant à l'exploitation directe des minerais de bismuth, elle est de date récente.

Ce furent la découverte de la fusibilité des alliages du bismuth et celle de ses propriétés thérapeutiques qui, principalement, donnèrent lieu à la création de l'industrie spéciale de ce métal, laquelle, commencée il y a à peine cinquante ans, est aujourd'hui très-développée.

Le bismuth est un métal assez rare; il se trouve, dans la nature, le plus souvent à l'état natif ou à l'état d'oxyde. On le rencontre dans le granit, le gneiss, les schistes micacés et dans les montagnes de transition, où il existe ordinairement à côté d'un filon de cobalt ou d'argent.

Le gîte le plus important des minerais de bismuth est Schneeberg, dans les monts des Mines de la Saxe. Des minerais de bismuth sont d'ailleurs disséminés aussi sur toute la chaîne de ces montagnes, notamment près Schwarzenberg, Johanngeorgenstadt, Joachimsthal, Annaberg, Marienberg, Altenberg, Zinnwald.

On a aussi trouvé de petites quantités de minerais de bismuth en Thuringe (Friedrichsrode), dans la Hesse (Bieber), dans la Forêt-Noire (Wittich), dans le Harr (Hasserode), en Suède (Greyers-Klak, Ryddarbyttan), en Norwége (Modum, Drammen, Gjellebæk), en Angleterre (Penzance, Redrouth), en Hongrie (Reybanga) et dans le Banat (Oravicza).

Depuis 1867, on en a découvert en Suisse, en France, en Sardaigne, en Espagne, en Californie, dans le Chili, la Bolivie, le Pérou, le Brésil et en Australie.

Mais dans ces diverses localités, ou bien le minerai est peu abondant, ou bien il est trop mélangé d'éléments étrangers, tels que minerais de plomb, de cuivre, d'antimoine; tantôt aussi il est d'une extraction difficile, ou bien son transport serait trop coûteux; de sorte que l'exploitation du bismuth est rarement pratiquée dans les pays qu'on vient d'énumérer.

En France, par exemple, on a trouvé, d'après A. Carnot, au sud de Meymac (Corrèze), des minerais de bismuth, dans une gangue quartzeuse, qui traverse des roches granitiques; ces minerais contiennent le bismuth à l'état métallique, à l'état de sulfure et à l'état d'hydrocarbonate; mais ils renferment aussi du plomb, de l'arsenic et de l'antimoine.

D'après Forbes, il existe dans les deux tiers de la hauteur du mont Illampu, le plus haut pic des Indes, un minerai de bismuth où ce métal est accompagné de 5 pour 100 de tellure; mais pour extraire ce minerai il faut affronter de grandes difficultés.

Il existe un sulfure de bismuth antimonié sur le sommet d'une montagne qui fait partie du mont Chovolque, en Bolivie (province de Chichas), dont la hauteur est de 19,000 pieds. Le minerai est mêlé de beaucoup de quartz et d'un peu de pyrite cuivreuse, la proportion du bismuth y est de 18 à 20 pour 100; dans le minerai pur, elle dépasse 40 pour 100. Le filon est peu épais et n'est exploité que sur un petit espace.

Les principales formes du bismuth naturel sont les suivantes :

I. *Bismuth natif.* — Il est souvent cristallisé en barbes de plume, à Schneeberg, par exemple, il est presque toujours d'une grande pureté; à Schneeberg, il ne contient pour tout mélange qu'une faible dose d'arsenic.

D'après L. Svanberg, le bismuth natif de Greyers-Klack, à Dalckarlie (Suède), renferme :

	I (Cleve.)	II (Filitzen.)
Bismuth	95.16	91.15
Fer	1.80	4.03
Soufre	1.42	2.28
Quartz	0.23	0.34
Cuivre	Trace.	Trace.

II. *Ocre de Bismuth.* — Ce minerai est formé essentiellement d'oxyde de bismuth, Bi^2O^3, mélangé plus ou moins d'oxyde hydraté et de carbonate; sa composition doit, par conséquent, être considérée comme très-variable.

III. *Sulfure de bismuth.* Bi^2S^3. — Il existe à l'état cristallisé; mais il est peu abondant.

Des minerais encore plus rare que le précédent sont ceux de bismuth telluré, le bismuth cristallisé en aiguilles, la blende bismuthique, la pucherite, le bismuth spathique, la walpurgine, la rhagite, etc.

La plus grande production de bismuth est fournie par les fabriques de bleu saxonnes : Oberschlema et Pfannenstiel, dans la possession desquelles se trouvent les gisements de bismuth de Schneeberg.

Autrefois on séparait le bismuth de ses minerais par *ressuage*, c'est-à-dire qu'on chauffait ceux-ci dans des tuyaux de fonte inclinés; le bismuth volatilisé se dégageait.

On n'obtenait de cette manière que la partie du bismuth qui existe dans le minerai à l'état natif, et encore cette partie n'était-elle pas retirée en entier.

Le reste du métal se retrouvait, comme produit secondaire, lorsque les résidus du ressuage, chargés de cobalt, étaient fondus pour donner du bleu d'émail; le bismuth se rassemblait au-dessous de l'alliage de cobalt qui se forme, et on le séparait par un nouveau ressuage. Ce procédé imparfait est abandonné depuis longtemps.

Aujourd'hui, dans les fabriques de bleu de Saxe, on agit directement sur tous les minerais de bismuth et sur ceux de bismuth et cobalt. Après les avoir soumis à un grillage préalable, on les fait tout simplement fondre avec du charbon, du fer et des scories, dans les cylindres des fours à émail. Le bismuth métallique se sépare, au-dessous de la scorie, en deux couches nettement distinctes; la supérieure est formée d'alliage de cobalt (arséniures de cobalt, de nickel et de fer), l'inférieure de bismuth. Le point de fusion du bismuth étant très-peu élevé, on le soutire à l'état liquide, lorsque la couche qui le recouvre s'est solidifiée. La séparation s'effectue d'une manière parfaite.

Le bismuth brut ainsi obtenu est assez pur; il ne renferme que de faibles quantités de fer, de cobalt, de nickel, de plomb, d'argent, de soufre et d'arsenic. La teneur en plomb, notamment, est généralement très-petite, et parfois elle est tout à fait nulle.

Néanmoins, on le soumet encore à un procédé de purification, qui consiste à allumer, sur une plaque de fer légèrement inclinée, un feu de bois et à y faire fondre lentement les pains de bismuth. Le métal, à l'état presque pur, s'écoule, tandis que les impuretés restent sur la plaque sous forme de crasses, sauf l'arsenic, qui se volatilise.

On fond le *bismuth raffiné*, dans des terrines de fer chauffées, et on le verse dans des formes hémisphériques, portant gravée sur le fond la marque de la fabrique saxonne. On obtient des pains d'un poids de 10 à 12 kilogrammes, et c'est sous cette forme que le bismuth est livré au commerce.

A Joachimsthal (Bohême), on obtient des minerais renfermant :

Bismuth....................	De 3	à	25	pour 100.
Plomb....................	0.5		7	—
Cobalt....................	0.5		2.5	—
Nickel....................	0.75		5	—

Ces minerais étaient autrefois traités sur les lieux mêmes.

La séparation du métal se faisait, dans le commencement, également par le ressuage dans des tuyaux, mais les résidus étaient encore très-riches en bismuth, au point que Patera a essayé de les soumettre à une seconde fusion avec du fer et des scories.

Plus tard, Vogl fondit directement les minerais bocardés avec :

Tournure de fer....................			58	pour 100.
Carbonate de soude...........	15	à	50	—
Chaux..........................			5	—
Spath fluor..........................			5	—

La fusion était opérée dans des creusets de graphite, qui étaient chauffés dans des fourneaux à vent, et dans lesquels on ajoutait de gros morceaux de fer.

Plus tard encore, on faisait précéder la fusion par un grillage. On grillait les minerais par fournées de 100 à 150 kilogrammes, puis on les fondait avec du carbonate de soude et de la tournure de fer, dans des creusets de graphite; les résidus qui renfermaient de l'uranium étaient traités, pour ce métal, dans une fabrique spéciale.

Le produit principal de l'opération était un alliage au-dessous duquel s'étendait une couche de bismuth que l'on détachait avec un instrument ou par ressuage.

Ce bismuth étant très-chargé de plomb, on le soumettait, par quantités de 200 à 250 kilogrammes à la coupellation. Dans cette opération, il se formait d'abord de la litharge (verte), puis apparaissait la litharge (brune) chargée de bismuth, et finalement, de l'oxyde de bismuth pur.

Le reste était du bismuth exempt de plomb ; on le coulait en blocs carrés de 5 kilogrammes. L'oxyde était réduit avec du quartz, des rognures de fer et de la chaux ou du spath fluor, et le produit était de nouveau traité par la coupellation.

Ce procédé était appliqué pendant quatre années et six mois ; le rapport annuel en bismuth était en moyenne de 3,000 kilogrammes environ. Mais depuis 1868, on a abandonné, à Joachimsthal, cette extraction de bismuth, et on livre les minerais aux fabriques de Freiberg ou aux fabriques de bleu de la Saxe.

Dans les fabriques de Freiberg, on ne pratique pas, à proprement dire, d'extraction de bismuth ; on y traite des minerais de plomb et d'argent, lesquels renferment une faible proportion de bismuth ; c'est le cas, par exemple, des minerais de Freiberg, des minerais américains et de beaucoup d'autres. Pendant la coupellation du plomb d'œuvre, le bismuth se rassemble dans l'*éclair*. Pendant l'affinage de ce dernier, le bismuth se change en oxyde, qui, en même temps que la litharge, est absorbé par la plaque de foyer du fourneau, qui est en terre poreuse.

C'est sur cette plaque de foyer, ou cendre de têt, que l'on opère ensuite l'extraction du bismuth.

La cendre de têt renferme de 5 à 20 pour 100 de bismuth. On la bocarde et on la traite par l'acide chlorhydrique, en employant, pour 100 kilogrammes de cendre, 100 kilogrammes d'acide concentré et 20 kilogrammes d'eau. Lorsque la dissolution est formée, on l'étend encore d'eau jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler. On laisse clarifier par le repos, puis on décante, et on ajoute au liquide une nouvelle quantité d'eau jusqu'à ce que le bismuth soit entièrement précipité. On lave le résidu avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, ou bien on le soumet à un second traitement par cet acide, si l'on en reconnaît le besoin.

Les précipités d'oxychlorure de bismuth, pouvant encore retenir un peu de plomb et de fer, on les redissout dans l'acide chlorhydrique et on les précipite de nouveau par l'eau.

Le précipité final, lavé et desséché, est de l'oxychlorure de bismuth pur ; on le réduit dans des creusets de fer avec du charbon, du carbonate de soude et dn verre, et on coule le bismuth en lingots (1).

A Altenberg (mont des Mines), où l'on grille des minerais d'étain, on extrait également le bismuth de ces minerais par voie humide, en les traitant par l'acide chlorhydrique et précipitant par l'eau.

En France, les minerais d'oxyde de bismuth que l'on trouve au sud de Meymac (Corrèze), sont traités de la manière suivante :

On concasse le minerai, on le met dans des vases de fer, et on l'y dissout trois fois de suite dans l'acide chlorhydrique à une température peu élevée ; on décante et on place dans le liquide des tiges de fer. Le bismuth est précipité ; on le lave, on l'exprime à travers une poche de toile, on le sèche rapidement et on le fait fondre, en le portant au rouge, dans un creuset de graphite, sous une couche de charbon. Jusqu'à fin 1873, on a préparé ainsi 250 kilogrammes de bismuth (2).

Pour récupérer le bismuth de ses alliages, de Luynes (3) a procédé de la manière suivante : On réduisit l'alliage en granules (10.15 Bi, 57.23 Sn, 31.15 Pb), et on le chauffa avec le double de son poids d'acide chlorhydrique ; la température ne doit pas dépasser 90 degrés, sans quoi

---

(1) Comparer Kast et Bræuning. *Preuss Zeitschr. für Bergwesen*, etc., 1870, t. XVIII, p. 193 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 197 ; Carnot. *Bergzeit.*, etc., 1865, p. 435 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 435.

(2) Carnot. *Comptes-rendus*, t. LXXVIII, p. 169.

(3) De Luynes. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVII, p. 289.

l'alliage fondrait. Dans cette opération, une partie du zinc se dissout. On décante, et on répète la même manipulation avec la moitié d'acide. Dans les solutions obtenues, il se forme des cristaux de chlorure d'étain. On traite le résidu de la décantation par l'eau régale, d'abord à froid, puis à chaud; opération que l'on répète également deux fois. La solution renferme alors du chlorure de bismuth, du chlorure d'étain et du chlorure de plomb; en ajoutant une quantité d'eau convenable, on précipite le bismuth à l'état d'oxychlorure, tandis que l'étain et le plomb restent en dissolution. Le précipité, lavé et séché, est réduit avec de la craie; ou bien on le décompose par le zinc et l'acide chlorhydrique. On obtient une poudre de bismuth que l'on réunit par la fusion. Les solutions d'étain peuvent également être précipitées par le zinc.

Le bismuth du commerce est d'une pureté variable, comme l'indique, d'après une analyse, le tableau suivant (1) :

	BISMUTH DE SAXE (2)	BISMUTH DE JOACHIMSTHAL (3)	BISMUTH DU PÉROU (4)
Bismuth	99.77	99.32	93.372
Fer	Trace.	Trace.	2.058 (Fer et Cuivre)
Cuivre	0.08	Trace.	
Plomb	....	0.30	.....
Argent	0.05	0.38	.....
Antimoine	....	....	4.570 (Antimoine et Étain)
Étain	....	....	
Soufre	0.10	....	.....

Ces impuretés ne modifient pas essentiellement la qualité du bismuth métallique au point de vue de ses usages; néanmoins, vu les propriétés spéciales de ses alliages, certaines précautions sont nécessaires dans la prise d'échantillon, lorsqu'il s'agit de faire l'analyse chimique du bismuth du commerce.

Cela importe surtout lorsqu'il renferme du plomb; car, avec ce métal, le bismuth forme des alliages dont le point de fusion est notablement au-dessous de celui du bismuth pur.

C'est pourquoi, pendant le refroidissement, il cristallise d'abord du bismuth presque pur, tandis que le reste, une sorte d'eaux-mères, est un alliage riche en plomb, qui perce la croûte superficielle du métal en voie de solidification et jaillit à la surface sous forme de gouttelettes.

1 pour 100 de plomb suffit pour donner lieu à la formation de ces gouttes, dans lesquelles on trouve de 25 à 30 pour 100 de plomb.

Il ne faut donc jamais, lorsqu'on analyse le bismuth du commerce, en séparer cette partie qui se solidifie en dernier lieu, sans quoi le résultat sera entièrement inexact.

Si le bismuth est mêlé d'argent, c'est l'inverse qui a lieu. La partie qui cristallise la première entraîne la plus grande partie du métal étranger, tandis que le reste, encore liquide, en est presque exempt. De sorte que, si le bismuth était soumis à une sorte de traitement de Pattinson, le résultat serait le contraire de celui que l'on constate dans le cas du plomb (5).

Purification du bismuth. — Le bismuth destiné à être employé dans la pharmacie doit

(1) Comparer Achille Bulard. *Répert. de chim. appl.*, 1862, p. 427 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 329.

(2) Comparer v. Sill. *Bergztg.*, etc., 1864, p. 323 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 139.

(3) *Idem.*

(4) G. Barth. *Willstein's Vierteljahrschrift*, 1869, t. XVIII, p. 560 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIV, p. 85.

(5) Comparer Kayser. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIII, p. 258.

subir un traitement de plus, ayant pour but de le débarrasser des dernières traces d'arsenic.

Ordinairement on fond le bismuth après lui avoir ajouté 5 pour 100 de nitre; au lieu du nitre, on peut se servir d'oxyde de bismuth, de nitrate basique de bismuth ou de pyrolusite.

Herapath (1), qui a trouvé du thallium dans certaines préparatons bismuthiques, conseille, pour les sels basiques de bismuth destinés à des usages médicaux, de les faire bouillir à deux reprises avec une solution de potasse ou de soude; le nitrate est alors décomposé en totalité et le carbonate en partie. On lave, on redissout l'oxyde obtenu dans l'acide nitrique, et on précipite par l'eau. Le liquide surnageant le précipité peut être employé de nouveau pour dissoudre de l'oxyde.

Méhu (2) recommande un autre procédé de purification, en vue notamment du soufre et de l'arsenic.

On chauffe au rouge intense 2 parties de bismuth en poudre, mêlées de 1 partie de tartre; on obtient une scorie colorée en noir par du sulfure de bismuth, et du bismuth pur renfermant un peu de potassium métallique.

Si l'on opère la fusion à une très-haute température et dans un creuset revêtu à l'intérieur de charbon, on obtient un alliage de potassium et de bismuth.

Si l'on chauffe cet alliage au contact de l'air, le potassium s'oxyde, et, à mesure que l'oxyde se forme. il absorbe la totalité de soufre et d'arsenic contenus dans le bismuth, et ce métal se trouve isolé à l'état de pureté.

Le tartre pourrait être remplacé par un mélange de carbonate de potasse et de charbon.

Ce procédé ne peut pas servir à débarrasser le bismuth du plomb et du cuivre.

La présence de l'arsenic dans le bismuth est facile à reconnaître, d'après Méhu, en chauffant fortement une petite portion du métal dans un tube de verre fermé à la lampe à son extrémité inférieure; l'arsenic se dégage et se dépose sur le verre, au-dessus du bismuth, en formant un anneau blanc constitué par de l'acide arsénieux.

Il y aurait intérêt à pouvoir, par un procédé convenable, isoler l'argent du bismuth, qui peut en contenir jusqu'à plusieurs centièmes. L'extraction par voie humide serait ici trop compliquée et trop dispendieuse. Le procédé à l'aide d'une sole de marne est beaucoup plus pratique, mais il a l'inconvénient de faire perdre beaucoup de métal à cause de la volatilité du bismuth.

Peut-être serait-il possible d'appliquer au bismuth argentifère le procédé d'extraction par le zinc que l'on pratique sur le plomb d'œuvre, surtout si l'on considère que le zinc et le bismuth ont peu de tendance à se combiuer.

Suivant A. Matthiessen et M. de Boze (3), le zinc peut dissoudre 2.4 pour 100 de bismuth, et, réciproquement, le bismuth peut tenir en dissolution de 8.6 à 14.3 de zinc.

Production, — Il est difficile d'indiquer d'une manière rigoureuse le chiffre de la production du bismuth. A côté des fabriques de bleu de la Saxe, qui en fournissent la plus grande partie, il existe un grand nombre de fabriques d'importance moindre, et même dans les environs de Johanngeorgenstadt et de Platten on fabrique du bismuth jusque dans les fourneaux de cuisine des ménages bourgeois. Mais cette fabrication, pour ainsi dire microscopique, est précisément celle qui sait le mieux faire parler d'elle; sa production, par conséquent, est souvent fort exagérée. Ce que l'on exagère autant, et peut-être encore plus, c'est la quantité de bismuth retirée des minerais que depuis quelque temps on fait venir de l'Amérique méridionale et de l'Australie, ainsi que la production du métal par les fabriques anglaises.

En 1867 apparurent les premiers minerais étrangers sous formes de faible échantillons. Vers la fin de la même année, on annonçait, avec grand fracas, que les premiers envois de

(1) Herapath. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 40.

(2) Méhu. *Annuaire pharmaceutique*, 1873, p. 23.

(3) Matthiessen et Boze. *Journal für praktische Chemie*, t. XXXV, p. 325; *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 197.

minerais de bismuth d'Australie sont arrivés en Angleterre, et qu'un autre navire est parti d'Adélaïde avec une cargaison égale.

En 1869, le bismuth de Bolivie et du Pérou font d'une manière non moins bruyante leur entrée sur le marché de Londres, et, pendant un moment, font déprécier le bismuth de Saxe; mais, bientôt après, on reconnaît que ce bismuth est fortement souillé par de l'étain, de l'antimoine et du cuivre, et sa valeur baisse à son tour. C'est pour cette raison, sans doute, que, pendant l'année 1870, les envois des minerais de bismuth cessèrent. Ils reprirent plus tard, il est vrai, et même on parvint à retirer de ces minerais transatlantiques un bismuth pur; mais, aujourd'hui encore, cette production est, au point de vue de la quantité, loin d'être en rapport avec le bruit qu'on en a fait.

D'après l'importation en France (1), où a lieu la principale consommation de cet article, on peut estimer la quantité de bismuth produite en Angleterre avec les minerais américains à 2,500 kilogrammes par an.

La production totale de bismuth s'élève environ à 25,000 kilogrammes, qui se décomposent comme il suit :

Les fabriques de bleu de Saxe............	18,000	kilogrammes.
Freiberg..................................	2,500	—
Angleterre................................	2,500	—
Johanngeorgenstadt........................	1,500	—
Altenberg.................................	500	—

Usages industriels. — La plus grande partie du bismuth produit est employée dans la médecine et dans la parfumerie, dans cette dernière comme cosmétique. On le transforme, dans ce cas, de préférence en nitrate basique, — *magistère de bismuth, sous-nitrate de bismuth,* et on le livre en poudre ou en pâte.

Cette préparation est un excellent remède contre la dyssenterie et le choléra, estimé surtout dans les pays chauds.

D'après Gehe et Comp., à Dresde (2), il est livré régulièrement tous les ans à l'armée française 1,250 kilogrammes de *sous-nitrate de bismuth,* dont la plus grande partie est destinée aux troupes de l'Algérie.

Pendant la guerre d'Amérique, ce remède a rendu de grands services dans les hôpitaux de camp. Quelques grammes suffisaient pour arrêter le flux intestinal, et, à une dose plus forte, il guérissait même des diarrhées chroniques (3).

Malgré cela, on ne pourrait s'expliquer la grande consommation qui a été faite du bismuth pendant un certain temps, si l'on ne savait qu'en France, et surtout à Paris, il y a eu un moment où les préparations de bismuth étaient devenues une espèce de remède à la mode.

En 1862, la *crème de bismuth* et le *sous-nitrate de bismuth en pâte* du docteur Quesneville acquirent subitement une grande vogue, et les fabricants qui imitaient ces spécialités de Paris réalisèrent de gros bénéfices (4).

Aujourd'hui encore, cet usage du bismuth, s'il n'a pas augmenté, n'est nullement en voie de décroître, d'autant plus que le temps n'a fait que confirmer l'efficacité réelle de ce médicament, sous la forme de pâte ou crème de bismuth (5).

En outre du sous-nitrate, on emploie encore en médecine le tannate et le valérianate de bismuth, ainsi que le citrate de bismuth antimonié.

Le nitrate de bismuth basique est employé en grande quantité comme fard, que l'on désigne dans le commerce sous les noms de *blanc d'Espagne* ou *blanc de fard.* La consommation pour cet usage atteignit son maximum et fit hausser considérablement le prix du bis-

(1) Comparer *Droguenberichte*, par Gehe et Comp., à Dresde.

(2) *Droguenberichte*, avril 1869.

(3) *Droguenberichte*, avril 1865.

(4) *Droguenberichte*, août 1862.

(5) Avoir soin *seulement* de l'acheter directement chez l'inventeur, le docteur Quesneville, et non chez les imitateurs qui réalisent de *gros bénéfices* en vendant de la marchandise inférieure. Dr Q.

muth en 1866, époque à partir de laquelle le clown, grotesquement fardé, est devenu le personnage comique constant dans les cirques et certains autres spectacles (1).

Il est bon de faire remarquer que le nitrate basique de bismuth est quelqufois falsifié avec du phosphate de chaux.

Des quantités assez considérables de bismuth entrent dans la fabrication d'alliages où ce métal se trouve en proportions diverses, desquelles dépend le degré de fusibilité de l'alliage.

L'alliage de :

Bismuth	8 parties.	Fond à 94°.5;
Plomb	5 —	
Étain (métal Newton)	3 —	

celui de :

Bismuth	2 parties.	Fond à 93°.7
Plomb	1 —	
Étain (métal Rose)	1 —	

celui formé par :

Bismuth	5 parties.	Fond à 91°.6.
Plomb	3 —	
Étain	2 —	

Une addition de cadmium peut encore augmenter cette fusibilité; ainsi, un alliage de :

Bismuth	15 parties.	Fond à 68 degrés.
Plomb	8 —	
Étain	4 —	
Cadmium (métal de Wood)	3 —	

Le point de fusion s'abaisse encore davantage si à ces mélanges métalliques on ajoute du mercure.

On emploie ces alliages pour faire des clichés de gravure ou de typographie. Ils conviennent tout particulièrement à cet usage, non-seulement à cause de leur fusibilité, mais surtout parce qu'ils se dilatent en se solidifiant, ce qui fait qu'ils comblent très-exactement tous les creux et fournissent des reproductions d'une grande perfection. Il est indispensable de ne prendre le cliché qu'au moment où l'alliage est près de son point de solidification et commence à devenir pâteux.

La solidification de ces alliages est accompagnée d'une force de dilatation considérable qui peut se manifester par des effets mécaniques; ainsi, versé à l'état liquide dans un vase de verre, l'alliage de bismuth, en se solidifiant, brise le vase à la manière de l'eau qui se congèle, propriété dont, dans certaines circonstances, on pourrait tirer profit.

Ces alliages peuvent aussi servir comme soudure tendre; car ils permettent d'effectuer le soudage dans l'eau chaude, à laquelle il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

On a employé comme fermetures de sûreté, dans les chaudières à vapeur, des plaques formées d'un alliage de bismuth, de plomb et d'étain, que l'on peut obtenir avec un point de fusion voulu. Lorsque la vapeur acquiert la tension correspondante, l'alliage qui forme la fermeture fond et laisse la vapeur s'échapper au dehors.

Brooks (brevet français du 23 mai 1872) (2) veut fabriquer un *acier* pour lames de couteaux, formé par la fusion du mélange suivant (!) :

Fer de Bessemer	34 parties.
Fonte de fer	34 —
Spath fluor	56 —
Manganèse	15 —
Charbon de bois	32 —
Bismuth	28 —

(1) *Droguenberichte*, avril 1866.

(2) Brooks. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXI, p. 322.

On se sert des alliages de bismuth pour recuire l'acier. On en fait aussi ces crayons bien connus qui écrivent sur un papier spécial enduit de cendre d'os.

Une assez grande quantité de bismuth est employée dans la peinture d'émail sur porcelaine, introduite depuis peu de temps. A l'occasion de l'Exposition de Paris en 1867, Salvétat a fait un rapport sur la décoration de la porcelaine avec ces couleurs lustrées. Tantôt le vernis de bismuth est appliqué sur la porcelaine sous forme d'une couche d'enduit incolore et brillant, tantôt il entre dans la constitution d'une couleur, comme, par exemple, dans le vernis formé d'oxyde de bismuth et d'oxyde de chrome, dont la couleur varie du jaune citron au jaune de soufre (1).

On peut, d'après Schwartz (2), obtenir un tel vernis, en triturant ensemble

Nitrate de bismuth basique........	1 partie.
Résine..........................	6 —

en chauffant très-doucement le mélange au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une très-petite partie non dissoute. On ajoute ensuite à ce mélange une quantité convenable d'huile de lavande. Il est bon de faire le mélange dans la proportion suivante :

Sel de bismuth.....................	$0^{gr}.23$
Résine............................	$1^{gr}.53$
Huile de lavande...................	$3^{gr}.20$

Si l'on ajoute de l'or à un tel vernis, et notamment dans une proportion telle, qu'il y ait 1 partie d'or métallique pour 1 partie d'oxyde de bismuth, et que le mélange contienne en tout 5 pour 100 d'or et 5 pour 100 d'oxyde, on obtient une belle couleur cuivrée avec des reflets d'or.

En employant, pour 1 partie d'or, 2 à 3 parties d'oxyde de bismuth, l'enduit brillant, formé après la cuisson, tire sur le bleu violet, mais il conserve son reflet doré.

Avec une proportion d'or prédominante, 2 parties d'or pour 1 partie d'oxyde de bismuth, et en étendant le mélange de manière que l'or s'y trouve dans le rapport de $^1/_2$ à $^1/_4$ pour 100, la porcelaine est, après l'exposition au feu, colorée en rose pur.

Si, au contraire, c'est le bismuth qui prédomine (3 à 4 parties d'oxyde de bismuth pour 1 partie d'or), la couleur sera d'un beau bleu clair.

Pour préparer la couleur rose, il est bon d'étendre le vernis avec du baume de soufre; pour la couleur bleue, on peut employer l'huile de lavande.

Les applications du bismuth pourraient être beaucoup plus nombreuses qu'elles ne le sont. Le nitrate, par exemple, grâce à ses propriétés caustiques, pourrait, dans beaucoup de cas, remplacer la pierre infernale, qui est très-coûteuse. Ce sel, peut, à une température modérée, être coulé en barres, comme le nitrate d'argent; et si le degré de fusion a été convenable, ces barres ou tablettes sont assez solides et très-caustiques.

Mais une application qui, plus encore que la précédente, mérite au plus haut degré d'attirer l'attention, c'est celle que l'on pourrait faire de l'oxyde de bismuth pour fabriquer des verres lourds et d'un grand pouvoir réfringent.

Le flint et le strass, dans lesquels on avait remplacé le plomb par de l'oxyde de bismuth, étaient incomparablement plus réfringents que les verre de plomb; de plus, l'oxyde de bismuth a l'avantage de pouvoir être introduit dans ces verres en plus grande quantité sans qu'ils en deviennent trop mous, comme cela a lieu pour le plomb.

On obtient par ce moyen des verres d'un poids spécifique très-considérable; et si, de plus, on y remplace le potassium par le thallium, le verre a une densité de 5 à 5.2, et offre, lorsqu'il est taillé, un jeu de couleurs magnifique.

La fabrication des instruments d'optique pourrait retirer des avantages vraiment extraordinaires en adoptant l'usage du bismuth, et aussi, autant que possible, celui du thallium, qu'on peut maintenant se procurer facilement.

Autrefois, la valeur commerciale du bismuth était à peu près celle de l'étain; de plus, sa

(1) Salvetat. *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1867, p. 490.
(2) Schwartz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 251.

rareté et sa production minime faisaient qu'il ne jouait dans le commerce qu'un rôle fort secondaire. Mais, depuis quelques années, cet état de choses a complétement changé.

En 1858, le prix du bismuth augmenta brusquement; depuis cette époque il ne fit que croître, de sorte qu'en 1862, de 7 fr. 50 c. il est monté à 47 fr. 50 c. le kilogramme. C'est en cette année précisément que le bismuth commença à être employé comme médicament; sa consommation devint alors si grande qu'on ne put y suffire, et on fut obligé de retirer le bismuth de ses alliages fabriqués antérieurement. Cependant l'équilibre entre la consommation et la production finit par s'établir. Le commerce du bismuth était néanmoins encore entouré de difficultés. Une dyssenterie qui s'est déclarée fit de nouveau monter le prix du métal; mais à cette animation des affaires succéda bientôt un calme plat, et cette alternative se répète constamment sans que la durée de ses périodes ait rien de certain.

On peut admettre que, dans ces dernières années, le prix moyen de 1 kilogramme de bismuth a varié entre les limites suivantes :

1865	27 fr.	50 c.	1870	33 fr.	50 c.
1866	33	75	1871	31	25
1867	37	50	1872	26	25
1868	45	»	1873	25	»
1869	47	50	1874	22	50

Freiberg, mai 1874.

(La suite des rapports à la prochaine livraison.)

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

RECHERCHES SUR LES MATIÈRES DU GROUPE DE L'ANTHRAQUINONE (1)

Par MM. E. Schunk et H. Roemer.

Sur l'anthrapurpurine et la flavopurpurine.

Les auteurs, dans l'intention d'étudier le rôle que jouent dans la fabrication de l'alizarine artificielle les acides anthraflavique et isoanthraflavique, découverts par eux, ont soumis ces deux corps à l'action de la potasse fondante; l'acide isoanthraflavique, dans cette réaction, se transforme en *anthrapurpurine*, identique à celle décrite par M. Perkin; l'acide anthraflavique, au contraire, fournit une purpurine nouvelle que les auteurs appellent *flavopurpurine*. M. Schunk avait cru, autrefois, que l'acide anthraflavique se transformait en alizarine; il a constaté maintenant que cette opinion était erronée.

ACTION DE LA POTASSE SUR L'ACIDE ISOANTHRAFLAVIQUE

Quand on chauffe la solution aqueuse du sel de potassium de cet acide avec de la potasse caustique, sa coloration, rouge au début, passe peu à peu au violet, rapidement surtout lorsque la température s'approche de celle de la potasse fondante. On arrête la fusion quand l'intensité du violet n'augmente plus, on dissout la masse dans l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité jaune, gélatineux, est traité par l'eau de baryte pour enlever un peu d'acide isoanthraflavique inattaqué. La laque barytique restante traitée par l'acide chlorhydrique fournit de l'anthrapurpurine pure qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles orangées (2). L'analyse confirma sa formule $C^{14}H^5 . O^2(OH)^3$; ses propriétés concordent, en général, avec celles décrites par M. Perkin; elles seront relatées plus bas parallèlement avec

(1) Nous réunissons, sous ce titre, une série de Mémoires publiés depuis dix-huit mois, par MM. Schunk et Rœmer; les deux premiers traitant des acides anthraflavique et isoanthraflavique ont déjà paru dans le *Moniteur scientifique* de 1876, p. 367 et 941.

(2) L'anthrapurpurine est identique avec l'isopurpurine de M. Auerbach.

celles de la nouvelle purpurine. La fusion est très-nette; on obtient presque le rendement théorique en anthrapurpurine.

ACTION DE LA POTASSE SUR L'ACIDE ANTHRAFLAVIQUE

Cet acide est attaqué plus difficilement par la potasse que le précédent, et pendant la fusion une partie se carbonise. On peut éviter cet inconvénient en le traitant à température plus basse et sous pression par une dissolution de potasse concentrée.

L'acide anthraflavique inattaqué est éliminé par l'eau de baryte, et la flavopurpurine isolée comme précédemment. Elle cristallise dans l'alcool, dans lequel elle est très-soluble, en aiguilles dorées. L'analyse lui attribue la formule $C^{14}H^{5}O^{2}.(OH)^{3}$.

PROPRIÉTÉS

De l'anthrapurpurine.	*De la flavopurpurine.*
Aiguilles orangées. Anhydres.	Aiguilles jaunes d'or. Anhydres.
Très-soluble dans l'alcool bouillant (1).	Très-soluble même dans l'alcool froid.
Peu soluble dans l'eau bouillante.	Peu soluble dans l'eau.
Par une ébullition prolongée la dissolution devient rouge.	La dissolution reste jaune.
Peu soluble dans l'éther.	De même.
Soluble dans l'acide acétique, cristallisable à l'ébullition; cristallisant par le refroidissement en aiguilles groupées sous forme d'étoiles.	De même.
Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge-violette.	Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge-brune.
Soluble dans la potasse avec coloration violette. La nuance est cependant plus rouge que pour une solution alcoolique d'alizarine.	Soluble dans la potasse avec coloration pourpre, plus rouge que pour l'anthrapurpurine, moins rouge que pour la purpurine. En étendant la dissolution ou en employant un alcali dilué, la solution paraît rouge pur. La coloration passe à la longue.
Peu soluble dans l'eau de baryte, bouillante avec coloration violette. La dissolution a des bandes d'absorption.	Peu soluble dans l'eau de baryte bouillante avec coloration rouge-violette. La dissolution, en couche épaisse, a des bandes.
Soluble dans l'ammoniaque avec coloration violette. La dissolution n'a pas de bandes.	Soluble dans l'ammoniaque avec coloration rouge jaunâtre. La dissolution n'a pas de bandes.
Soluble dans le carbonate de soude avec coloration violette.	Soluble dans le carbonate de soude avec coloration rouge-jaunâtre.
L'acétate de plomb alcoolique donne un précipité pourpre, qui se dissout avec coloration violette quand on fait bouillir avec un excès d'acétate.	L'acétate de plomb alcoolique donne un précipité rouge-brun, très-peu soluble dans un excès d'acétate avec coloration rouge.
L'acétate de cuivre alcoolique donne une solution d'un beau violet.	L'acétate de cuivre donne une solution d'un beau rouge.
Peu soluble dans l'alun.	De même.
Point de fusion au-dessus de 330 degrés.	De même.
Se sublime en aiguilles orangées.	Se sublime en longues aiguilles ressemblant à l'alizarine.
Teint les étoffes mordancées.	De même.
La dissolution alcaline donne deux bandes d'absorption qui ont la même position que celle de l'alizarine.	La dissolution alcaline donne également deux bandes, mais un peu plus éloignées du rouge, et en outre, une large bande dans le bleu.

(1) M. Perkin décrit son anthrapurpurine comme peu soluble, et les auteurs ont pu confirmer cette assertion avec un échantillon provenant de ce chimiste. Probablement cela tient à une petite quantité d'impuretés; les analyses de M. Perkin et la faible tendance à cristalliser de son produit, qui a un aspect presque amorphe, parlent en faveur de cette hypothèse.

Toutes ces réactions ont été données aussi bien par les produits obtenus directement, que par des produits régénérés de leurs combinaisons acétylées purifiées.

Le dérivé acétylé de l'anthrapurpurine se trouva correspondre exactement à la description donnée par M. Perkin.

La flavopurpurine se distingue facilement de ses isomères par son spectre d'absorption.

Les acides anthraflavique et isoanthraflavique prennent naissance, d'après une communication particulière de M. Caro de Mannheim aux auteurs, par l'action modérée de la potasse sur deux acides anthraquinobisulfureux isomères; par une action plus énergique, on obtient l'anthrapurpurine et la flavopurpurine, qui se préparent ainsi d'une manière industrielle.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 678.)

Sur l'anthraflavone et une bioxyanthraquinone nouvelle.

MM. Barth et Senhofer ont trouvé, il y a quelques années, qu'une isomère de l'alizarine, l'anthraflavone, se forme par l'action de l'acide sulfurique, agissant comme déshydratant, sur l'acide métoxybenzoïque.

$$\underbrace{2C^6H^4OH.COOH}_{\text{Acide métoxybenzoïque.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^3OH \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\} C^6H^3OH}_{\text{Anthraflavone.}}$$

D'après M. Rosenstiehl (1), ce corps est un mélange de deux isomères qui, par fusion avec la potasse, fournissent des purpurines, mais il n'a caractérisé suffisamment ni ces deux corps, ni les deux purpurines qui en dérivent. Les auteurs ont, en conséquence, repris l'étude de l'anthraflavone. D'après leurs recherches, elle contient deux matières qu'on peut séparer par l'eau de baryte ou mieux encore par la benzine, dans laquelle l'une se dissout, tandis que l'autre reste insoluble. Cette dernière est identique dans sa composition et dans toutes ses réactions avec l'acide anthraflavique; fondue avec la potasse, elle fournit de la flavopurpurine. La première, au contraire, est une bioxyanthraquinone nouvelle à laquelle les auteurs donnent le nom de *métabenzobioxyanthraquinone.* En outre, il se forme encore en petite quantité un troisième corps soluble dans l'acide sulfurique avec une magnifique coloration pourpre. On n'obtient pas trace d'acide isoanthraflavique.

La *métabenzobioxyanthraquinone* se distingue des acides anthra et isoanthraflavique surtout par les propriétés suivantes :

Point de fusion, 291-293 degrés. Les deux autres ne fondent pas encore à 330 degrés.

Soluble dans la potasse avec coloration jaune pure. Très-soluble dans l'acide acétique cristallisable. Cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles anhydres; tandis que l'acide isoanthraflavique est en aiguilles contenant de l'eau de cristallisation.

Son sel calcaire est presque insoluble, tandis que celui de l'acide isoanthraflavique est très-soluble.

Fondue avec la potasse, la métabenzobioxyanthraquinone fournit une matière colorante dont les auteurs poursuivent l'étude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. X, p. 1225).

Sur quelques dérivés des acides anthraflavique et isoanthraflavique.

Pour compléter nos connaissances sur les isomères de l'alizarine, les auteurs ont préparé quelques dérivés nouveaux des acides anthraflavique et isoanthraflavique.

Le sel de baryum de l'acide anthraflavique, abandonné au-dessus de l'acide sulfurique, perd une grande quantité d'eau, sa couleur s'éclaircit et il perd en partie son éclat. Chauffé vers 150-180 degrés, il perd une nouvelle quantité d'eau et répond alors à la formule $C^{14}H^6O^4Ba$.

---

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXIX, p. 768, et t. LXXXII, p. 1392.

Séché seulement au-dessus de l'acide sulfurique, il retient encore deux molécules d'eau. M. Perkin avait trouvé pour le sel desséché dans le vide ou à 100 degrés la formule

$$C^{14}H^6O^4Ba + 1\,^1/_2H^2O$$

et pour le même, séché à 150-180 degrés, la formule

$$C^{14}H^6O^4Ba + {}^1/_2H^2O.$$

L'anthraflavate de baryte suspendu dans l'eau est complétement décomposé par un courant d'acide carbonique; il se décompose aussi, quoique moins rapidement, quand on l'expose à l'air.

Traitée par le chlore en solution alcoolique, l'anthraflavine n'a pas fourni de dérivé bien caractérisé.

L'acide anthraflavique tétranitré se prépare en dissolvant l'anthraflavine dans l'acide nitrique fumant, laissant reposer la solution pendant quelque temps et ajoutant de l'eau qui précipite le corps nitré sous forme d'une poudre cristalline jaune claire. On l'obtient par évaporation spontanée de sa solution alcoolique en cristaux rhombiques bien définis, de couleur jaune foncée. La plupart de ses sels, ceux de potasse, de soude, de magnésie, de baryte, d'argent et de mercure, sont solubles dans l'eau bouillante et cristallisent en aiguilles brillantes dont la couleur varie depuis le jaune clair jusqu'au rouge brun. L'analyse lui assigne la formule $C^{14}H^4(AzO^2)^4O^4$; il est donc isomère avec la tétranitrochrysazine, ou ce qui est la même chose, l'acide chrysammique.

Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, la nitroanthraflavine fournit une poudre bleue foncée, insoluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, soluble dans les alcalis avec une belle coloration violette, semblable à celle d'une solution alcaline d'alizarine. Exposée à l'air, elle prend une coloration brune.

Le sel de baryum de l'acide isoanthraflavique cristallise avec de l'eau qu'il perd à 150 degrés.

Le dérivé nitré ressemble à celui de l'acide anthraflavique.

(*Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, session 1875-76. Vol. VI, série 3, p. 37.)

Méthode pour déceler de petites quantités d'alizarine dans la purpurine.

Par l'analyse spectrale, on peut reconnaître des quantités extrêmement faibles d'alizarine et de purpurine, même quand ces deux corps, et surtout le dernier, sont accompagnés de grandes quantités de matières étrangères. Quand les deux corps se trouvent ensemble, il est très-facile de déceler de très-petites quantités de purpurine à côté de beaucoup d'alizarine, mais quand il s'agit de constater une petite quantité d'alizarine dans un grand excès de purpurine, la méthode optique est en défaut. Le pouvoir absorbant de la purpurine en dissolution alcaline est, en effet, beaucoup plus intense que celui de l'alizarine, et les bandes de la purpurine s'étendent à certaines concentrations déterminées jusqu'à la partie du spectre où sont situées celles de l'alizarine. Quand on dilue peu à peu la solution, on voit apparaître celles de l'alizarine, bien que souvent indistinctement, et si la teneur en alizarine est inférieure à 5 pour 100, sur 95 de purpurine, on ne les distingue plus du tout.

Toutes les méthodes nouvelles pour séparer l'alizarine et la purpurine sont plus ou moins inexactes, et donnent des résultats peu satisfaisants surtout quand on travaille avec de petites quantités. Il est nécessaire, pour réaliser une séparation complète, de les cristalliser un grand nombre de fois dans l'alcool.

L'observation de M. Schützenberger, d'après laquelle une solution saturée de purpurine dans l'alun ne laisserait rien déposer par le refroidissement, est inexacte; au contraire, la combinaison avec l'alumine se sépare presque entièrement, et la liqueur filtrée, incolore, montre à peine les bandes d'absorption caractéristiques de la purpurine. L'alizarine se comporte de même, seulement elle est bien moins soluble dans l'alun que la purpurine. La manière différente dont les solutions alcalines de ces deux corps se comportent sous l'influence

de l'air permet de déceler la plus petite quantité d'alizarine dans un grand excès de purpurine; en effet, tandis que la purpurine est détruite et décolorée, l'alizarine reste inaltérée.

Les auteurs ont dissous dans la soude 1 gramme d'un mélange contenant 99 pour 100 de purpurine et 1 pour 100 d'alizarine, et ils ont exposé cette dissolution à l'air jusqu'à ce qu'elle fût devenue presque incolore et que les bandes d'absorption n'apparussent plus. Ils ont ensuite précipité l'alizarine par l'acide chlorhydrique, repris par l'éther et constaté son identité par son spectre qui n'est nullement influencé par les produits de décomposition de la purpurine. 5 milligrammes du mélange en question, contenant par conséquent seulement 0gr.00005 d'alizarine, suffirent pour faire réussir la réaction (1).

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 175.)

Contributions à la connaissance de la purpurine. Transformation de la purpurine en quinizarine.

Bien que la purpurine soit déjà connue depuis bientôt cinquante ans, et qu'elle ait été l'objet de recherches multipliées, ses propriétés ne sont pas définies avec toute la netteté désirable et les assertions des différents auteurs ne concordent pas suffisamment entre elles. Or, comme la purpurine a déjà trois ou quatre isomères, il était important de connaître et de fixer exactement ses caractères.

Les méthodes de séparation de la purpurine d'avec l'alizarine sont presque toutes insuffisantes; seule, celle de M. Kopp permet d'effectuer facilement, sinon complétement, la séparation en grand. Cependant le produit commercial contient toujours quelques centièmes d'alizarine à côté de quelques autres corps faciles à éliminer. Pour séparer toute l'alizarine on recristallise à plusieurs reprises dans une dissolution étendue d'alun en rejetant la partie la moins soluble, puis un certain nombre de fois dans l'alcool étendu. Ces deux opérations sont essentielles pour obtenir un produit absolument pur. La sublimation seule ne peut la délivrer entièrement de l'alizarine.

Les propriétés d'une purpurine dont l'analyse avait constaté la pureté et qui ne changeait plus de point de fusion après avoir été transformée en dérivé acétylé, sont les suivantes :

Très-soluble dans l'alcool avec coloration jaune (rouge d'après Strecker et Wolff). Cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles brillantes contenant une molécule d'eau; leur coloration varie depuis l'orangé rouge jusqu'à l'orangé jaune. Dans l'alcool concentré, on obtient des aiguilles plus petites, rouge foncé et anhydres; les cristaux hydratés deviennent rouges et anhydres à 100 degrés.

Commence à sublimer à 150 degrés et non à 250 degrés, comme l'indique M. Schützenberger, en cristaux ressemblant à de petites plumes ou en aiguilles. Une grande partie se carbonise. La purpurine sublimée cristallise généralement sans eau; rarement, et dans des conditions non encore déterminées exactement, on obtient les longues aiguilles hydratées.

Le point de fusion est à 253 degrés.

Des sublimations répétées l'abaissent considérablement, ce qui indique une décomposition partielle. Si on recristallise la partie sublimée plusieurs fois dans l'alcool, le point de fusion redevient constant à 253 degrés.

Soluble dans l'eau bouillante avec une coloration jaune foncé tirant sur le rouge. Par le refroidissement des aiguilles orangées se séparent. La solution ne montre pas de bandes d'absorption.

Soluble dans l'éther avec coloration jaune foncé; la solution est fluorescente. Deux bandes d'absorption; l'une coïncide avec la ligne F; l'autre se trouve près de la ligne E, vers la partie rouge du spectre.

Très-soluble dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Mêmes bandes d'absorption que pour la solution éthérée.

(1) Le même procédé peut servir à déceler la quinizarine mélangée avec la purpurine, car elle n'est pas non plus détruite par l'action de l'air sur sa solution alcaline.

En refroidissant, des aiguilles rouge foncé se séparent.

Soluble dans le sulfure de carbone avec coloration jaune; cristallise en aiguilles par le refroidissement. Mêmes bandes que pour la solution éthérée.

Très-soluble dans la benzine bouillante avec coloration jaune foncé. Cristallise dans ce dissolvant en aiguilles. Mêmes bandes d'absorption que pour la solution éthérée.

Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rose. La solution montre trois bandes d'absorption. L'une est située dans le jaune, les deux autres coïncident avec celles de la solution éthérée.

Soluble dans la potasse et la soude avec coloration rouge vif, pourpre sur les bords. La solution a deux bandes dans le vert. Presque insoluble dans la soude alcoolique.

Soluble dans le carbonate de soude avec la même coloration et les mêmes phénomènes d'absorption que dans la potasse caustique.

Pour l'ammoniaque, de même.

Entièrement insoluble dans l'eau de baryte ou de chaux bouillante, donne une laque pourpre.

La solution alcoolique donne un précipité jaune avec l'acétate de cuivre alcoolique.

L'acétate de plomb alcoolique donne un précipité rouge violacé soluble dans un grand excès du réactif.

Avec l'alun très-étendu et bouillant, on obtient la dissolution jaune-rougeâtre, très-fluorescente, bien connue. Elle montre les mêmes bandes que la solution alcoolique. En refroidissant, il se sépare un précipité consistant partie en purpurine libre, partie en combinaison aluminique de la purpurine. Additionne-t-on d'alun une solution de purpurine dans le carbonate de soude, de telle manière que le liquide reste encore alcalin, il se forme la laque rose de purpurine entièrement insoluble dans l'eau et le carbonate de soude. L'alun en excès la dissout à l'ébullition. Comme il a été indiqué dans le Mémoire précédent, une solution alcaline de purpurine se décolore à l'air; la purpurine est oxydée et détruite. M. Vogel pense que ce phénomène est dû à la sensibilité extraordinaire de cette solution pour la lumière et que le pouvoir absorbant pour les rayons jaunes y joue un rôle; les auteurs ont constaté, au contraire, qu'il est dû uniquement à l'oxygène de l'air. Une solution alcaline de purpurine tenue à l'abri de l'air conserve sa couleur, qu'on l'expose à la lumière du soleil ou à celle d'une lampe. D'un autre côté, une solution à laquelle l'air a accès se décolore même dans l'obscurité.

DÉRIVÉS DE LA PURPURINE

Ces corps ne se préparent pas tous aussi facilement que ceux de l'alizarine et ses congénères; surtout les dérivés éthyliques et méthyliques sont très-difficiles à purifier.

PURPURINE TRIACÉTYLÉE

S'obtient en chauffant la purpurine avec l'anhydride acétique à 180 degrés. Elle a été préparée déjà par MM. Liebermann et Giesel (1), qui trouvent le point de fusion à 193 degrés, tandis que d'après les auteurs il est à 198-200 degrés.

La potasse étendue à froid la transforme déjà en purpurine. L'acide nitrique concentré la dissout avec coloration jaune brunâtre; par addition d'eau se précipitent des flocons jaunes solubles dans la potasse avec une belle coloration rose et montrant les bandes d'absorption de la purpurine.

DÉRIVÉ BROMÉ

En chauffant au réfrigérant à reflux la purpurine avec du sulfure de carbone et du brome, on observe immédiatement un dégagement d'acide bromhydrique; néanmoins, pour achever la bromuration, une température de 150-200 degrés est nécessaire. On obtient alors un produit cristallisant en aiguilles brillantes rouges dont le point de fusion est situé à 276 degrés,

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 332.

moins soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable que la purpurine, à laquelle il ressemble beaucoup, du reste. Seulement il se sublime presque sans laisser de résidu charbonneux. L'analyse le caractérise comme purpurine monobromée $C^{14}H^{4}BrO^{2}(OH)^{3}$.

Ainsi, la purpurine ne donne qu'un dérivé monobromé, tandis que, d'après M. Perkin (1), l'isopurpurine donne un dérivé bisubstitué, et que, d'après les auteurs, la flavopurpurine fournit un dérivé trisubstitué.

ACTION D'UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE SUR LA PURPURINE

Quand on chauffe la purpurine absolument pure et exempte d'alizarine pendant quelques heures en tube scellé à 300 degrés, elle se décompose entièrement, et on retrouve à côté de produits mal caractérisés de la quinizarine. Pour isoler cette dernière, on fait bouillir d'abord avec du carbonate de soude étendu qui dissout ce qui reste de purpurine inattaquée et les autres produits secondaires, puis avec de la potasse étendue. Dans cette dernière dissolution, on fait passer de l'acide carbonique; la quinizarine se précipite de préférence, et la purpurine reste en dissolution.

Le précipité est décomposé par l'acide chlorhydrique, lavé, dissous *de nouveau* dans l'alcali et traité de nouveau par l'acide carbonique, et ces opérations sont répétées jusqu'à ce qu'on ne retrouve plus trace de purpurine dans la liqueur. Le précipité consiste en quinizarine presque pure à laquelle est mélangée une petite quantité d'un corps insoluble dans l'alcool.

Cette méthode a été proposée autrefois par M. Auerbach pour purifier l'alizarine, c'est certainement la meilleure pour la débarrasser de petites quantités de purpurine. Seulement il faut éviter les solutions trop concentrées, autrement la purpurine se précipite également.

Le rendement en quinizarine n'est pas très-satisfaisant.

Quant aux propriétés de la quinizarine, elles ressemblent beaucoup à celles de la purpurine. La dissolution dans l'alun montre les mêmes bandes, seulement elle est un peu plus rouge. La solution éthérée a une fluorescence plus forte, mais la même couleur et le même spectre.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 550.)

Sur l'acide purpuroxanthinocarbonique, matière nouvelle accompagnant la purpurine naturelle.

En purifiant une quantité assez importante de purpurine du commerce par recristallisation de la combinaison aluminique dans l'eau bouillante, les auteurs remarquèrent qu'une partie de ce corps était décomposée très-difficilement ou même pas du tout par l'acide chlorhydrique étendu. En employant de l'acide concentré, ils obtinrent une petite quantité d'une substance orangée qui différait de la purpurine ainsi que de toutes les matières qui, d'après MM. Schützenberger et Schiffert, accompagnent la purpurine brute.

Comme la combinaison aluminique de la purpurine n'est elle-même décomposée que par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, il était probable qu'une partie de la matière en question devait se trouver avec la purpurine. En effet, en la recristallisant dans l'alcool, on trouva le nouveau corps dans les eaux-mères qui contenaient, en outre, de la purpurine, de l'alizarine, de la purpuroxanthine et une petite quantité d'une matière soluble seulement dans l'eau de baryte bouillante.

Pour l'isoler, on procède de la manière suivante :

On évapore d'abord les eaux-mères à sec et on traite le résidu par l'eau bouillante, dans laquelle la matière nouvelle est bien plus soluble que l'alizarine, la purpurine et même la purpuroxanthine. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à sa solution aqueuse la précipite sous forme d'une masse volumineuse orangée. Pour éliminer un peu de purpuroxanthine et la matière peu soluble dans l'eau de baryte, on fait bouillir avec ce réactif jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien. On décompose le résidu par l'acide chlorhydrique et on cristal-

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. XI, p. 425.

lise l'acide mis en liberté, d'abord dans l'alcool, puis dans l'acide acétique, jusqu'à ce qu'il montre un point de fusion constant.

La matière orangée mentionnée plus haut, purifiée de la même manière, montre un point de fusion et des propriétés identiques.

Le nouveau corps diffère de la pseudopurpurine, de la matière orangée et de la purpuroxanthine de MM. Schützenberger et Schiffert, ainsi qu'on le voit facilement en examinant ses propriétés :

Point de fusion à 231 degrés. A 232-233 degrés elle se scinde nettement en purpuroxanthine et acide carbonique.

L'alcool étendu la dissout facilement en se colorant en jaune.

Par le refroidissement, on obtient généralement des aiguilles jaunes d'or qui perdent à l'air, peu à peu, à 50 degrés, rapidement, leur eau de cristallisation et leur éclat. Quelquefois, surtout du sein de dissolutions concentrées, on obtient des lamelles dorées anhydres et ne perdant pas leur éclat par la chaleur.

Très-soluble dans l'acide acétique, cristallisable à chaud, peu à froid. Cristallise généralement en lamelles dorées comme ci-dessus.

Par une cristallisation lente, on obtient des tétraèdres jaunes, transparents et parfaitement définis; en séchant, ils deviennent opaques.

La solution dans l'acide acétique a une fluorescence verte.

Un peu plus soluble dans l'eau bouillante, que la purpurine, cristallise par le refroidissement.

Soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther; cristallise dans ce dernier, dissolvant en aiguilles jaunes.

Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune intense. La solution ne montre pas de bandes d'absorption, seulement le bleu est un peu obscurci.

Soluble dans la potasse avec une coloration intermédiaire entre celle de la purpurine et de la purpuroxanthine. Les phénomènes d'absorption ne montrent rien de caractéristique.

En chauffant avec de la potasse concentrée il se forme de la purpurine.

Soluble dans l'ammoniaque avec la même coloration que dans la potasse.

Soluble dans le carbonate de soude avec coloration jaune.

Le sel barytique est cramoisi et insoluble dans l'eau.

Le sel de chaux de même.

Soluble dans une dissolution bouillante d'alun, avec une coloration orangée intense; se précipite, pour la plus grande partie, par le refroidissement. Pas de bandes d'absorption. Obscurcissement dans le bleu.

La dissolution alcoolique donne, avec l'acétate de plomb, un précipité orangé, entièrement insoluble dans l'alcool et dans un excès d'acétate.

Une dissolution concentrée de perchlorure ou de pernitrate de fer la dissout avec une coloration rouge brune.

Elle teint les mordants d'alumine en orange, les mordants de fer en brun faible, et n'altère pas le blanc. Au savon les couleurs disparaissent.

L'analyse donna des chiffres concordant très-bien avec la formule $C^{15}H^{8}O^{6}$; d'après ses réactions, les auteurs la considèrent comme acide purpuroxanthinocarbonique

$$C^{14}H^{5}O^{2}.(OH)^{2}COOH$$

Cependant, ils poursuivent son étude pour éclaircir plus sûrement sa constitution.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 172.)

Sur la munjistine.

L'acide décrit dans le Mémoire précédent ressemble, sous beaucoup de rapports, à la munjistine découverte par M. Stenhouse; cependant, comme il en paraissait différer sous certains autres, les auteurs ont repris l'étude de cette matière et se sont convaincus, par une comparaison détaillée, que ces deux corps sont identiques sous tous les rapports.

Quant à l'ε-purpurine de M. Rosenstiehl, obtenue en oxydant la purpuroxanthine à froid par le permanganate de potasse, et que son inventeur déclare identique avec l'acide purpuroxanthinocarbonique, c'est un mélange de plusieurs matières qui auraient besoin d'être étudiées plus à fond.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 790.)

Sur quelques dérivés de la naphtaline.

Par M. J. Guareschi.

I. — En nitrant la naphtaline, d'après les méthodes de Piria, Roussin et d'Aguiar, l'auteur n'a obtenu que la *nitronaphtaline* ordinaire, fusible à 58°.5-59 degrés et jamais d'isomère.

Oxydée par le permanganate de potasse, la nitronaphtaline donne principalement de l'*acide nitrophtalique* fondant à 208-210 degrés, en outre, un acide non encore étudié et du dinaphtyle.

II. — La *bibromonaphtaline* α de M. Glaser, traitée par l'acide nitrique bouillant, fournit la *bromobinitronaphtaline* de Laurent et un acide bromophtalique fusible à 135 degrés, température à laquelle il se dédouble en eau et en un anhydride sublimable en aiguilles blanches, qui fondent à 207°.5-208 degrés.

III. — Par l'action du brome sur la nitronaphtaline, on n'obtient pas directement la bibromonaphtaline, ainsi qu'il est indiqué dans les livres, mais, d'abord, des produits bromonitrés, dont l'un fond à 122 degrés, l'autre vers 100 degrés. La *bibromonaphtaline*, finalement formée, paraît identique à l'α de M. Glaser, fusible à 81 degrés.

(*Gazzetta chimica italiana*, t. VII, p. 24.)

Sur la propylbenzine normale et le propylphénol.

Par MM. Paterno et Spica.

La propyl-benzine s'obtient en faisant tomber, goutte à goutte, 60 grammes de chlorure de benzyle pur sur du zinc-éthyle en petit excès et légèrement chauffé, ajoutant de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique, pour dissoudre l'oxyde de zinc, et distillant l'hydrocarbure dans un courant de vapeur d'eau. Le produit brut distille pour la plus grande partie entre 165 et 175 degrés et laissant un faible résidu bouillant au-dessus de 300 degrés; il contient encore une trace de chlorure de benzyle dont on ne peut le débarrasser, ni par le sodium, ni par l'ammoniaque gazeuse ou alcoolique. On ne réussit à le purifier que par un grand nombre de distillations fractionnées, après l'avoir desséché par le chlorure de calcium et le sodium métallique. A l'état pur, la propylbenzine $C^6H^5-CH^2-C^2H^5$ bout à 156°.5-158°.5; son poids spécifique est égal à 0.881 à 0 degré, chiffre presque identique avec celui obtenu par MM. Pisati et Paterno pour le cumène (1) de l'acide cuminique, savoir : 0.879.

La propylbenzine normale de MM. Fittig, Schæffer et Kœnig bout à 157 degrés.

L'*acide sulfoconjugué* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^3H\\C^3H^7\end{matrix}\right.$ se prépare en traitant 50 grammes de l'hydrocarbure par un mélange de 40 grammes d'acide sulfurique ordinaire et 55 grammes d'acide de Nordhausen; la réaction s'achève en chauffant pendant dix minutes; on étend d'eau et on neutralise par le carbonate de baryte.

Par cristallisation fractionnée, on obtient deux sels de baryum isomères, l'un anhydre et cristallisant en lamelles onctueuses au toucher l'α-sel, l'autre le β-sel, contenant $2H^2O$, plus soluble que le premier et cristallisant en prismes microscopiques réunis en étoiles.

Ces deux sels furent séparément transformés en sels de plomb en précipitant le baryte par l'acide sulfurique et traitant par le carbonate de plomb.

---

(1) Le cumène, on le sait, est l'isopropylbenzine $C^6H^5 - CH\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$.

L'α-sel cristallise en lamelles onctueuses au toucher, contenant H^2O et ressemblant au sel de baryum.

Le β-sel est beaucoup plus soluble que son isomère, il cristallise en petites lamelles contenant 2 et quelquefois 2 ½ H^2O.

MM. Fittig, Schæffer et Kœnig ne décrivent de leur propylbenzine qu'un seul sel de baryum qui paraît correspondre au sel α des auteurs.

Le *propylphénol-α* $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ C^3O^7 \end{matrix} \right.$ obtenu en fondant le sel de potassium de l'acide sulfoconjugué α avec la potasse est une huile bouillant vers 230 degrés; son dérivé méthylique bout à 210-215 degrés.

(*Gazzetta chimica italiana*, t. VII, p. 21.)

Sur la propylisopropylbenzine et les acides propylbenzoïque et homotéréphtalique, leurs produits d'oxydation.

Par LES MÊMES.

La propylisopropylbenzine $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH \left\{ \begin{matrix} -CH^3 \\ -CH^3 \end{matrix} \right. \\ CH^2C^2H^5 \end{matrix} \right.$ s'obtient en faisant réagir, par petites portions, le chlorure de cuminyle, préparé avec l'alcool cuminique pur sur du zinc-éthyle en excès, décomposant par l'eau et distillant l'hydrocarbure avec la vapeur. Brut, il distille entre 195 et 220 degrés; pour le purifier on le chauffe pendant un quart d'heure avec l'acide sulfurique ordinaire, on sépare l'huile, on la lave, on dessèche d'abord par le chlorure de calcium, puis par le sodium, et on le soumet à des distillations fractionnées répétées. On obtient ainsi, non sans difficulté un point d'ébullition constant entre 211-213 degrés sous une presssion de 754. Le poids spécifique de la matière pure est 0.8713 à 0 degré. Avec 220 grammes de chlorure de cuminyle les auteurs n'en ont obtenu que 20 grammes.

Pour oxyder la propylisopropylbenzine, on la fit bouillir avec quatre fois son volume d'acide nitrique ordinaire, étendu de 6 à 7 volumes d'eau. L'oxydation est très-lente; de temps en temps on sépare le produit solide; à la fin, tout l'hydrocarbure est oxydé. Le produit de la réaction se manifeste de suite comme un mélange de deux acides dont la séparation et la purification ne sont pas dépourvues de difficultés. On le lave d'abord à l'eau, on le dessèche et on le traite par la benzine qui le sépare en deux fractions, l'une soluble, l'autre insoluble.

L'acide soluble fut purifié par cristallisation d'abord dans l'éther, puis dans l'alcool concentré, enfin dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des aiguilles incolores, très-solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, peu solubles dans l'eau bouillante, fondant à 138-139 degrés. D'après l'analyse, cet acide possède la formule $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} C^3H^7 \\ COOH \end{matrix} \right.$; c'est donc l'*acide propylbenzoïque*, isomère de l'acide cuminique, qui fond à 114-115 degrés.

Le *propylbenzoate d'ammoniaque* cristallise en lamelles rhomboïdales microscopiques, incolores. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse concentrée précipite les sels de nickel, de manganèse, de plomb, etc.

Le *sel de baryum* se précipite en ajoutant une solution de chlorure de baryum à la dissolution concentrée et froide du sel ammoniacal sous forme de grumeaux blancs, facilement solubles dans l'eau bouillante, de laquelle cristallisent, en refroidissant, de magnifiques lamelles incolores, brillantes comme du mica, onctueuses au toucher, et contenant 2 molécules d'eau de cristallisation.

Le *propylbenzoate d'argent* est un précipité caillebotté blanc, peu soluble dans l'eau bouillante, s'altérant un peu à la lumière.

Le second acide, formé par l'oxydation de la propylisopropylbenzine, est insoluble dans la benzine et très-peu soluble dans la plupart des dissolvants usuels. Pour le purifier on le dissout dans le carbonate de soude, on le précipite par l'acide chlorhydrique et on le lave à l'eau distillée.

Il se présente alors sous forme de poudre blanche presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme; par la chaleur, il ne fond pas, mais se sublime sans décomposition à une température élevée.

Par l'analyse, il se caractérise comme acide homotéréphtalique $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2COOH \\ COOH \end{array} \right.$.

Le *sel ammoniacal* est en cristaux microscopiques.

Le *sel de baryum*, obtenu en additionnant, à l'ébullition, le sel ammoniacal de chlorure de baryum, se présente, sous le microscope, en tables rectangulaires groupées en étoiles. A 120 degrés il perd 1 $^1/_2$ H^2O . C.

Le sel d'argent est une poudre blanche, peu altérable à la lumière.

Probablement, c'est un produit d'oxydation de l'acide propylbenzoïque. On voit ici le premier exemple d'une oxydation partielle de la chaîne latérale dans un corps aromatique; d'après toutes les analogies, on aurait dû s'attendre à la formation d'acide téréphtalique.

(*Gazzetta chimica italiana*, t. VII, p. 361.)

REVUE DE PHYSIQUE ET D'ASTRONOMIE

Par M. R. Radau.

Les satellites de Mars.

La découverte des deux satellites de Mars, par M. Asaph Hall, est un véritable événement scientifique : c'est une des découvertes les plus importantes qui aient été faites depuis le commencement de ce siècle. Pour la faire, il n'a pas fallu moins que le pouvoir de pénétration de l'immense lunette de 26 pouces d'ouverture que le célèbre opticien Alvan Clark a construite pour l'Observatoire de la marine de Washington (1). M. Asaph Hall a vu le plus éloigné des deux satellites, pour la première fois, le 11 août; mais ce n'est que le 16 qu'il en a reconnu la véritable nature. La nuit suivante M. Hall a observé l'autre (le *premier*) satellite.

Le 18, il télégraphia sa découverte à MM. Alvan Clark et fils, à Cambridge-Port, qui avaient encore entre leurs mains la grande lunette de 26 pouces, construite pour le compte de M. Mac-Cormick; ils purent immédiatement confirmer la découverte, comme le fit également M. Pickering à l'Observatoire de Cambridge (Massachussets).

Le 19, l'amiral Rodgers, directeur de l'Observatoire de Washington, communiqua la découverte à l'Institut Smithsonien, qui s'empressa de la porter à la connaissance des astronomes européens.

D'après les calculs de M. Newcomb, les distances qui séparent les satellites de la planète sont respectivement de 23,200 et de 9,300 kilomètres. A la distance où Mars se trouve en ce moment de la Terre (0.38), le grand axe (*demi*-axe) de l'orbite du satellite extérieur sous-tend un angle de 83″; le petit axe, un angle de 28″; le grand axe de l'orbite de l'autre satellite sous-tend 33″ (le diamètre apparent de la planète elle-même est de 24″). Les temps de révolution sont : pour le premier, $30^h.14^m$; pour le second, $7^h.38^m.5$.

Dans une lettre, adressée à la *Tribune de New-York*, M. Newcomb explique pourquoi ces astres se sont dérobés si longtemps à la curiosité des hommes. C'est d'abord que, depuis 1845 (époque où les grandes lunettes commencent à peine à faire leur apparition), jamais la planète ne s'était autant rapprochée de nous. En 1862, où Mars était en opposition, et assez près de la Terre, on ne l'a probablement pas observé avec les deux ou trois instruments qui auraient pu faire voir les satellites. En 1875, la planète occupait des positions trop australes pour être commodément observée dans nos latitudes. L'opposition de 1879 fournira de nouveau l'occasion de voir les deux lunes de Mars; mais ensuite elles resteront invisibles pendant dix ans. Cette année, on ne pourra guère espérer de les voir après le mois d'octobre (elles sont à peine de la treizième grandeur).

---

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, décembre 1875.

Les deux satellites de Mars sont les plus petits corps célestes connus. On ne saurait en évaluer lesdimensions d'une manière précise; mais, dit M. Newcomb, en chemin de fer, on pourrait en faire le tour entre deux repas. Leur diamètre ne dépasse peut être pas 15 kilomètres.

Une remarque fera immédiatement saisir l'importance capitale de cette découverte : quatre nuits d'observations ont permis à M. Newcomb de calculer, en dix minutes, la masse de Mars avec la même approximation à laquelle M. Le Verrier n'a pu arriver que par la discussion d'immenses matériaux accumulés pendant plusieurs siècles; il a trouvé, pour cette masse, le nombre :

$$\frac{1}{3.090.000}$$

qui s'accorde très-bien avec le résultat de M. Le Verrier.

Ajoutons qu'à l'Observatoire national de Paris, MM. Henry frères ont pu vérifier l'existence des deux satellites de Mars, avec l'équatorial de la tour de l'ouest.

Il paraît qu'un des satellites a pu être observé par M. Erck, à Sherrington, avec un sept-pouces d'Alvan Clark, et par M. Borelly, avec l'équatorial de Marseille.

La Théorie des couleurs appliquée à l'art et à l'industrie (1).

La *Théorie des couleurs*, de M. W. de Bezold, professeur de physique à l'École polytechniq de Munich, est un livre populaire, destiné principalement aux artistes, comme à tous ceux qui cultivent les arts industriels. L'édition américaine que nous avons sous les yeux a été revue et augmentée par l'auteur, et enrichie de notes par M. Pickering.

Dans les premiers chapitres, M. de Bezold résume ce que nous savons des causes du phénomène des couleurs; on y trouve donc l'explication des couleurs naturelles des corps, les lois du mélange des couleurs, celles du contraste simultané ou successif, etc. Puis l'auteur fait l'application de ces principes aux arts décoratifs et à la peinture. C'est surtout dans cette dernière partie du volume que l'on rencontre des aperçus neufs et intéressants. Je n'essaierai pas d'analyser le livre, mais je voudrais en extraire quelques remarques qui m'ont frappé à la lecture.

Tout le monde sait aujourd'hui que le mélange des *matières colorées* est loin de donner les mêmes résultats que le mélange des *couleurs*, que l'on peut opérer de différentes manières par la superposition des images que reçoit la rétine. En effet, dans ce dernier cas, la sensation produite résulte de la somme des impressions lumineuses provoquées séparément par chacune des couleurs qu'on emploie. Dans le cas du mélange de deux matières colorées, au contraire, l'impression finale est le résultat de deux absorptions ou soustractions successives que les deux pigments ont fait subir à la lumière blanche. Ainsi, la gomme-gutte paraît jaune parce qu'elle élimine du spectre le bleu et le violet, tandis que le bleu de Prusse paraît bleu parce qu'il absorbe surtout le rouge et l'orangé; il s'ensuit qu'un mélange de gomme-gutte et de bleu de Prusse absorbera les deux extrémités du spectre et ne laissera intacte que la partie moyenne, de sorte que le résultat sera une teinte verte. Au contraire, la superposition directe du jaune et du bleu donne du blanc (ou du moins un gris assez clair). C'est ainsi qu'on obtient du blanc par le mélange des couleurs *complémentaires* suivantes :

Pourpre...............	Vert.
Rouge................	Vert-bleu.
Orangé...............	Bleu.
Jaune...............	Outremer.
Jaune-vert............	Violet.

J'appelle ici simplement *bleu* le bleu clair que M. Helmholtz appelle *bleu cyanique* et M. de Bezold *bleu turquoise;* de même, j'appelle *outremer*, avec M. de Bezold, le bleu foncé que les physiciens désignent improprement sous le nom d'*indigo*. Le pourpre est la couleur qu'on obtient par le

---

(1) *The Theory of color in its relation to art and art-industry*, by W. von Bezold. Translated by Kœhler, with an introduction by E.-C. Pickering. Boston, 1876. L. Prang.

mélange du rouge et du violet : elle n'existe pas dans le spectre solaire; mélangée de blanc, elle donne des tons roses.

Le rouge, dont la couleur complémentaire est le bleu verdâtre, donne, avec le bleu d'outremer, un rose foncé; avec le bleu clair, un rose blanchâtre; avec le vert-bleu, du blanc; avec le vert, un jaune blanchâtre; avec le jaune-vert, du jaune d'or, et avec le jaune, de l'orangé. On obtient encore un rose blanchâtre par le mélange de l'orangé et du bleu d'outremer, ou bien du jaune et du violet. Mais la nuance résultante varie beaucoup, selon la proportion dans laquelle on mêle les deux couleurs élémentaires. Dans quelques cas, le mélange des couleurs donne le même résultat que le mélange des matières colorées correspondantes, mais, en général, le résultat est différent.

On ne saurait donc prendre pour base d'une théorie rationnelle les résultats obtenus avec des mélanges de pigments, ou avec des combinaisons transparentes de verres de couleurs ou de liquides colorés. Une expérience curieuse, due à M. Strutt, peut servir à mettre en lumière ces principes. Si l'on regarde une surface blanche à travers une solution jaune de bichromate de potasse et une solution bleue de tournesol, placées l'une derrière l'autre, la surface blanche paraît non pas verte, mais *jaune*. Et pourtant, la lumière, ainsi tamisée par les deux solutions, ne renferme pas de rayons jaunes; l'analyse prismatique montre qu'elle ne contient que du rouge et du vert, tandis qu'à la place du jaune il y a une large bande noire. C'est le mélange de rouge et de vert qui produit ici une teinte jaune. Si nous remplaçons la teinture de tournesol par le sulfate de cuivre, la solution bleue et la solution jaune donneront ensemble du vert. Ces exemples prouvent combien il est difficile de prévoir l'effet que donnera le mélange de deux pigments, ou de deviner à première vue de quoi se compose une couleur naturelle.

On comprendra aussi, maintenant, pourquoi les *équivalents chromatiques* de Field n'ont aucune valeur. D'après Field, les couleurs qu'on emploie dans l'ornementation doivent être choisies et distribuées de manière que l'ensemble, vu de loin, se confonde dans une teinte grise (1). Les équivalents chromatiques sont censés indiquer les proportions dans lesquelles il faut employer les couleurs usuelles pour que le mélange donne un gris neutre. Mais Field les a déterminées à l'aide de solutions colorées, et nous avons vu que cette méthode ne saurait conduire à des résultats exacts. En effet, les proportions conseillées par Field ne donnent nullement du gris lorsqu'on les suit dans l'exécution d'un dessin. Ajoutons que, d'après M. Bezold, le principe même d'où il part est faux, car les plus belles toiles des grands peintres, comme les ornements les plus admirés, ne revêtent nullement une teinte grise lorsqu'on les regarde de loin; au contraire, ils présentent alors une teinte caractéristique ou couleur *dominante*. Pour ne citer qu'un exemple à l'appui, on connaît les effets que certains peintres modernes ont réalisés avec leurs « symphonies en bleu majeur », ou leurs « variations jaunes ».

Les lois du mélange des couleurs conduisent immédiatement à la classification des couleurs. On sait que les couleurs spectrales sont très-loin d'épuiser les nuances que l'on rencontre dans la nature (les Romains en avaient, dit-on, 30,000 dans leurs mosaïques). Mais l'on peut arriver à représenter toutes les nuances possibles par des mélanges, et en ajoutant du noir ou du blanc.

On sait que M. Chevreul a tenté de mettre de l'ordre dans le chaos des couleurs usuelles par la construction de son *cercle chromatique*. On commence par distribuer, sur une circonférence, les couleurs franches, représentées par soixante-douze nuances, dérivées de trois couleurs principales (rouge, jaune, bleu), entre lesquelles se placent d'abord l'orangé, le vert et le violet, puis les nuances intermédiaires obtenues par le mélange des couleurs voisines, en proportions diverses. A chaque nuance, on peut maintenant donner une infinité de *tons*, soit en l'éclaircissant avec du blanc, soit en la rabattant avec du noir. Le mélange avec du blanc affaiblit ou abaisse le ton, le mélange avec du noir le fonce et l'élève. M. Chevreul adopte,

---

(1) On a voulu justifier cette règle en disant que la prédominance d'une couleur particulière a pour effet d'émousser la sensibilité de la rétine pour cette couleur et de provoquer la sensation de la couleur complémentaire; si le rouge prédomine, nous dit-on, l'œil finira par voir vert, et tout semblera faux. Mais M. de Bezold n'admet pas ce raisonnement.

pour chaque nuance, une gamme de vingt tons, depuis le blanc pur jusqu'au noir. Il place au centre du cercle chromatique le blanc, et à la circonférence le noir; les tons successifs sont délimités par vingt circonférences concentriques dont la dixième, à partir du centre, porte les couleurs franches. Le cercle chromatique comprend donc soixante-douze secteurs divisés chacun en vingt cases qui représentent les vingt tons d'une nuance donnée : cela forme un ensemble de 1440 couleurs.

On a aussi disposé les mêmes couleurs sur une sphère dont l'équateur est formé par les couleurs franches, tandis que les deux pôles sont représentés par une tache blanche et une tache noire; les couleurs se foncent sur chaque méridien en allant vers le pôle noir, et s'éclaircissent en allant vers le pôle blanc. Au lieu d'une sphère, on pourrait employer un cylindre, ou même simplement un rectangle, dont la base inférieure serait bordée de noir et la base supérieure bordée de blanc, la zone moyenne représentant toujours les couleurs franches. Malheureusement, le principe même du cercle chromatique n'est point d'accord avec les lois du mélange des couleurs.

En effet, le mélange avec du noir équivaut à une diminution d'intensité, car les couleurs rabattues qu'on obtient par ce mélange peuvent aussi être obtenues en éclairant de moins en moins une surface peinte avec une couleur franche. On sait que, quand le jour fuit, toutes les couleurs s'assombrissent et tournent au noir. Mais le mélange avec du blanc n'équivaut pas à une augmentation d'intensité : les couleurs blanchies ne sont nullement des couleurs franches plus intenses; ce sont des couleurs imparfaitement *saturées* (1). On voit que M. Chevreul confond sous le nom de *tons* deux modifications essentiellement différentes. Aussi le cercle chromatique ne renferme-t-il pas la gamme du blanc, c'est-à-dire la série des tons gris qui représentent les mélanges de blanc et de noir; on n'y trouve pas non plus les mélanges des couleurs avec du noir et du blanc (à la fois). On a voulu corriger cette imperfection du cercle chromatique en y ajoutant neuf cercles chromatiques, uniformément rabattus avec du noir; mais, de cette manière, beaucoup de couleurs sont nécessairement répétées plusieurs fois dans les cercles successifs.

M. de Bezold pense donc qu'il faut revenir au *cône chromatique* de Lambert, dont la construction est d'accord avec les principes établis par Helmholtz et par Maxwell. D'après ces principes, toute sensation colorée dépend de trois facteurs qui la déterminent complétement, et pour lesquels on peut prendre :

1° Une couleur franche, définie par sa longueur d'onde (qui indique ce que M. Chevreul appelle la *nuance*, et M. Helmholtz le *ton*);

2° L'*intensité* lumineuse de cette couleur, que l'on peut aussi déterminer par la quantité de noir qu'on ajoute à l'intensité normale;

3° Le *degré de saturation*, ou de *pureté*, qui dépend de la quantité de blanc mêlée à la couleur franche.

Pour obtenir toutes les couleurs possibles, il faut donc former un cercle chromatique avec un certain nombre de nuances franches, distribuées sur la circonférence extrême, et dégradées successivement par le mélange avec des proportions croissantes de blanc, depuis le bord jusqu'au centre, qui est occupé par le blanc. Nous conservons, comme on le voit, la partie centrale du cercle chromatique de M. Chevreul, formée par les « tons affaiblis », que nous appellerons désormais degrés de saturation ou de pureté. On forme ensuite une série de cercles semblables en diminuant successivement l'intensité lumineuse des couleurs contenues dans le premier (en les rabattant avec du noir).

La superposition de ces cercles donnerait une colonne cylindrique terminée par un disque

---

(1) On peut pourtant se demander pourquoi les couleurs franches très-intenses tournent au blanc; pourquoi, par exemple, une surface jaune, fortement éclairée, nous paraît presque blanche. Je crois que, dans beaucoup de cas, il se mêle réellement du blanc aux couleurs que produit une lumière très-vive (par suite d'une absorption incomplète dans le cas des couleurs dues à des phénomènes d'absorption, et par suite des réflexions intérieures dans le cas des couleurs fournies par des prismes).

noir (1); mais il convient de diminuer le diamètre des cercles à mesure que les couleurs sont plus foncées, de sorte que leur superposition donne un cône, terminé par une pointe noire. L'axe du cône est occupé par la gamme des tons gris qui résultent des mélanges de noir et de blanc; la surface extérieure représente les couleurs franches rabattues jusqu'au noir; la base est occupée par les couleurs plus ou moins saturées, mais ayant chacune son maximum d'intensité (l'intensité 1).

Une section horizontale prise au tiers de la hauteur du cône (à partir du sommet) contient toutes les couleurs d'intensité $\frac{1}{3}$. Un cercle concentrique tracé sur la base avec le rayon $\frac{1}{4}$ comprend les couleurs d'intensité 1 et de saturation $\frac{1}{4}$; toutes les autres couleurs qui ont le même degré de saturation se trouvent sur le cône concentrique qui passe par ce cercle, et qui a l'ouverture $\frac{1}{4}$.

Une couleur quelconque est définie par sa position dans l'intérieur du cône; ce dernier étant placé la pointe en bas, la hauteur verticale d'une couleur donnera son intensité, l'ouverture du cône concentrique où elle se trouve donnera son degré de saturation, et son azimuth (l'orientation du plan qui passe par la couleur en question et par l'axe du cône) déterminera sa nuance.

Quelles sont maintenant les nuances qu'il faut adopter pour la construction du cône chromatique? M. de Bezold prend pour point de départ dix couleurs qui forment cinq couples de couleurs complémentaires :

Rouge.	Orangé.	Jaune.	Jaune-vert.	Vert.
Vert-bleu.	Bleu.	Outremer.	Violet.	Pourpre.

Les longueurs d'ondes de deux couleurs complémentaires sont à peu près dans le rapport de 4 : 5, qui est celui de la tierce-majeure (d'après M. Helmholtz, le rapport varie entre 1 : 1.20 et 1 : 1.33); mais l'on remarquera que le pourpre, couleur composée qui n'existe pas dans le spectre, n'est pas défini par une longueur d'onde particulière.

Cependant M. de Bezold constate que la différence entre le jaune-vert et le vert, ou le vert et le vert-bleu, par exemple, est beaucoup moins sensible que celle qui existe entre les couleurs complémentaires (violet et pourpre, — pourpre et rouge), de sorte qu'un faible changement de la nuance du vert entraîne un changement assez considérable pour la couleur complémentaire (2). Pour avoir une série de couleurs fondamentales séparées par des différences égales, il subdivise le violet en violet-bleu et violet pourpré, et de même le rouge en carmin et vermillon (cramoisi et écarlate). Il obtient ainsi une échelle de douze nuances équidistantes; mais ces nuances n'occupent pas toutes la même étendue sur la circonférence, car le violet pourpré, le pourpre et le carmin s'y trouvent ensemble opposés au seul vert, qui remplit le secteur le plus large, tandis que les trois couleurs qui viennent d'être citées occupent les secteurs les plus étroits. Les douze nuances fondamentales de M. de Bezold s'accorderaient avec le cercle chromatique de M. Chevreul en supprimant l'outremer et en ajoutant l'orangé-jaune. Ensuite on peut intercaler un nombre suffisant de nuances intermédiaires. L'intensité relative moyenne des couleurs principales doit être réglée sur l'intensité relative des teintes d'un spectre normal (d'un spectre d'interférence); avec ces intensités relatives, on obtient, paraît-il, les meilleures combinaisons de couleurs complémentaires.

Une difficulté que cette théorie néglige, c'est que la saturation et même la nuance des couleurs spectrales changent un peu avec l'intensité de la lumière. Nous avons déjà dit que les couleurs blanchissent quand la lumière augmente. Le violet se rapproche alors d'un gris

---

(1) Le développement du cercle chromatique de M. Chevreul donnait, non pas un cylindre plein, mais une *surface* cylindrique.

(2) Cette circonstance explique, jusqu'à un certain point, les difficultés que rencontre l'emploi du vert dans la peinture. Le vert est l'écueil des peintres novices.

blanchâtre; le bleu foncé passe au bleu de ciel, devient blanchâtre et enfin blanc; le vert devient jaunâtre, puis blanc; le jaune devient blanc sans intermédiaire. Quand la lumière diminue, le violet se rapproche du pourpre, le bleu passe au bleu-violet, le jaune tourne à l'orangé (avec une lumière faible, la raie D semble située dans l'orangé, et avec une lumière forte dans le jaune). C'est surtout dans la région du violet et de l'ultra-violet que ces changements sont sensibles. — On sait aussi que le bleu mélangé avec beaucoup de blanc tourne au violet (1).

Quoi qu'il en soit, si nous adoptons le système de représentation des couleurs qui vient d'être exposé, toutes les teintes situées dans l'intérieur d'un cercle s'obtiennent par le mélange des couleurs franches avec du blanc. Mais on peut aussi obtenir chacune de ces teintes d'une infinité de manières par le mélange de deux couleurs franches. Les teintes qui résultent du mélange de deux couleurs franches en proportions diverses sont situées sur la corde qui joint ces deux couleurs.

Il est même prouvé que toutes les teintes possibles peuvent être obtenues par le m[illegible]ge de *trois couleurs fondamentales*, pour lesquelles il convient de prendre le rouge, le [illegible] le bleu d'outremer. On se trouve ainsi conduit à remplacer le cercle par un *triangle chromatique* dont les sommets sont occupés par les trois couleurs fondamentales. Mais il faut prendre pour ces trois couleurs un rouge, un vert et un bleu encore plus saturés que les teintes spectrales qui portent ces noms. De pareilles couleurs existent, ce sont les couleurs subjectives des images accidentelles (2). Alors l'intérieur du triangle contiendra toutes les couleurs possibles, dérivées par mélanges successifs du rouge, du vert et du bleu, et l'on pourra y découper un cercle chromatique ordinaire.

On sait que, d'après la théorie Young, remise en vigueur par M. Helmholtz, ces faits s'expliquent par l'existence de trois sortes de fibres nerveuses dont l'excitation donne respectivement la sensation du rouge, du vert et du bleu foncé (ou du violet). Chaque couleur spectrale excite d'ailleurs les trois sortes de fibres, mais avec des intensités très-différentes. Ainsi l'orangé simple excite fortement les fibres du rouge, faiblement celles du vert, très-peu celles du violet; sensation : orangé. Le jaune simple excite modérément les fibres du rouge et du vert, faiblement celles du violet; sensation : jaune, etc. 3).

Un résultat de cette théorie, fort important au point de vue esthétique, c'est que le jaune ne doit pas être considéré comme une couleur fondamentale. Dans le spectre même, il paraît toujours beaucoup moins saturé que le rouge, le vert et le bleu foncé. Aussi peut-on constater que, parmi les couleurs employées en ornementation, le jaune occupe une place à part. Tandis que, dans les ornements mauresques, le rouge, le vert et le bleu sont les couleurs des surfaces, le jaune (ou plutôt l'or) est employé pour les filets, moulures, clous, etc., à peu près comme le blanc (ou l'argent). Même en héraldique, le jaune ne compte pas comme couleur; il représente simplement l'or.

M. de Bezold ne connaissait pas encore les découvertes de MM. Boll et Kühne, d'après lesquelles l'impression lumineuse résulte d'une action photochimique qui s'exerce sur les couches sensibles de la rétine et qui fait pâlir la « pourpre visuelle ». L'étude approfondie de ces réactions chimiques dissipera sans doute les obscurités qui restent encore dans la théorie des sensations colorées. Nous savons, par les récentes recherches de M. P. Chastaing (4), que

---

(1) Les récentes expériences du professeur O.-N. Rood, de New-York, ont montré que, mélangées de blanc, toutes les couleurs, excepté le violet et le jaune verdâtre, changent de nuance en se rapprochant du violet : les nuances du vert et du bleu deviennent plus réfrangibles; celles du jaune, de l'orangé, du rouge, deviennent moins réfrangibles et semblent ainsi marcher vers le violet en sens inverse, comme fait aussi le pourpre mélangé de blanc. On obtient le même résultat par le mélange avec du violet. M. Rood en conclut que le violet doit être adopté comme couleur fondamentale à la place du violet bleu de Bezold.

(2) En épuisant la sensibilité de la rétine pour une certaine couleur, on provoque l'apparition d'une image subjective complémentaire; si alors on regarde en même temps la région du spectre qui a la couleur de cette image subjective, elle semble couverte d'un nuage blanchâtre, qui est comme balayé à l'endroit où empiète l'image subjective.

(3) Helmholtz. *Optique physiologique*. Paris, Masson, p. 382.

(4) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris (avril 1877).

l'action chimique du spectre sur les composés binaires et les sels est réductrice, c'est-à-dire désoxydante ou hydrogénante du côté du violet, et oxydante ou déshydrogénante du côté du rouge; elle peut être représentée par une courbe à deux branches, séparées par un point neutre qui se trouve entre les raies D et E, dans le jaune-vert (là où les couleurs chaudes se séparent des couleurs froides). Peut-être un phénomène analogue a-t-il lieu pour la rétine, et les actions chimiques sont-elles de nature opposée des deux côtés d'une ligne médiane, séparant deux groupes de couleurs. Ces deux groupes sont probablement complémentaires l'un de l'autre. Les actions chimiques pourraient encore, ici comme dans l'actinomètre de M. Becquerel, donner lieu à des courants électriques. Tout cela finira par s'éclaircir quand nous connaîtrons toutes les conséquences des découvertes nouvelles dont je viens de parler.

Parmi les phénomènes subjectifs auxquels donnent naissance les combinaisons de couleurs et qui intéressent plus spécialement les artistes, les plus importants sont ceux du contraste simultané. On sait que le contraste modifie la nuance, l'intensité et la saturation des couleurs. Ce sujet a été magistralement traité par M. Chevreul, et nous pouvons nous dispenser de nous y arrêter. Nous dirons seulement quelques mots des applications pratiques que M. de Bezold a tenté de faire de la classification théorique des couleurs qui vient d'être exposée.

Au point de vue des arts décoratifs, M. de Bezold établit trois ordres de couleurs : 1° l'or et l'argent, dont les succédanés sont le jaune et le blanc; ce sont plutôt des moyens d'ornementation que des couleurs proprement dites; 2° les couleurs franches ou saturées ayant leur intensité normale; 3° les couleurs affaiblies, à savoir les couleurs sombres (mêlées de noir), les couleurs pâles (mêlées de blanc) et les couleurs rompues (mêlées de noir et de blanc).

En ce qui concerne les combinaisons de couleurs, il réfute la théorie de Field, adoptée par Owen Jones, dans sa *Grammaire des arts d'ornement*, et d'après laquelle les combinaisons doivent être choisies parmi les couleurs complémentaires, de manière que, vues à distance, elles donnent du blanc (ou du gris). Les couples complémentaires ne constituent pas, en général, les meilleures combinaisons, et les planches mêmes de Jones n'en fournissent que très-peu d'exemples. Les combinaisons les plus agréables s'obtiennent, d'après M. de Bezold, *en associant toujours deux couleurs séparées par six intervalles du cercle chromatique à douze nuances équidistantes;* on a ainsi les six couples suivants :

Pourpre.	Carmin.	Vermillon.	Orangé.	Jaune.	Jaune-vert.
Vert.	Vert-bleu.	Bleu.	Outremer.	Violet-bleu.	Violet pourpré.

Le premier couple seul est franchement complémentaire, les autres ne le sont qu'à peu près. Le troisième couple, — rouge et bleu, — est celui qui a été le plus employé.

On peut maintenant, d'après le même principe, former des triades de couleurs espacées de trois intervalles :

Pourpre.	Carmin.	Vermillon.	Orangé.
Jaune.	Jaune-vert.	Vert.	Vert-bleu.
Bleu.	Outremer.	Violet-bleu.	Violet pourpré.

La première triade était affectionnée de Paul Véronèse; la seconde se rencontre fréquemment chez les peintres de l'école italienne, mais le jaune-vert est souvent remplacé par du vert olive. — On peut encore rehausser ces combinaisons par des ornements d'or et d'argent; seulement il faut éviter d'employer l'or à côté du jaune.

Lorsqu'il s'agit de choisir quatre couleurs, il est bon de prendre *deux couples voisins* parmi ceux qui constituent de bonnes combinaisons, par exemple :

Pourpre.	Rouge.
Vert.	Bleu.

et de les faire alterner, comme cela se voit sur des tapis de cachemire.

Les remarques que M. de Bezold présente sur les combinaisons des couleurs intéresseront beaucoup les artistes. Peut-être n'a-t-il pas suffisamment tenu compte d'un fait bien connu, à savoir que les associations de couleurs employées par les peintres varient beaucoup suivant l'effet psychologique qu'ils veulent produire. Quand l'expression doit être douce, calme, effacée, on n'aura pas recours aux mêmes oppositions de couleurs que dans les cas où l'on

cherche une expression vive, franche, énergique; on préfèrera les dégradations de tons aux transitions brusques. Luini, dans ses fresques, entremêle des draperies d'un violet, d'un vert et d'un bleu pâles. Au contraire, des peintres d'un tempérament énergique rechercheront les combinaisons un peu dures de couleurs franchement complémentaires. C'est cet élément psychologique qu'il ne faut point négliger en discutant le choix des couleurs employées dans un tableau.

En somme, on peut dire que l'optique physiologique est arrivée à répandre beaucoup de jour sur les principes qui ont instinctivement guidé les grands peintres et les peuples chez lesquels se sont développés les arts décoratifs; mais il reste encore bien des points obscurs à élucider.

Relations des phénomènes solaires avec le magnétisme terrestre.

M. Carl Hornstein, directeur de l'Observatoire de Prague, a signalé tout récemment dans la variation magnétique une période de 26 jours $^1/_5$, correspondant à la révolution synodique du soleil, c'est-à-dire au retour du même aspect de la surface solaire (1). Cette période, qui suppose une révolution sidérale de 24.55 jours, se manifeste dans les observations de la déclinaison et de l'inclinaison, ainsi que dans celles de l'intensité horizontale. Elle a été constatée par M. Hornstein non-seulement dans les observations de Prague, mais encore dans celles de Vienne, Dublin, Toronto, Sainte-Hélène, etc.

Cette période vient s'ajouter à la période de 11 ans et à la longue période de 56 à 60 ans que suivent à la fois les taches solaires, l'amplitude moyenne des variations diurnes de la déclinaison et la fréquence des aurores boréales. Le parallélisme de ces phénomènes, déjà signalé par M. R. Wolf, de Zurich, et par le général Sabine, a encore été confirmé tout dernièrement par un travail de M. E. Loomis. Il faut enfin citer un Mémoire récent de M. Schiaparelli (2), qui compare l'amplitude de la variation diurne observée à Milan avec le nombre relatif des taches solaires, et d'où nous extrayons quelques chiffres.

VARIATION DIURNE DE LA DÉCLINAISON A MILAN

ANNÉES	VARIATION DIURNE	TACHES SOLAIRES	ANNÉES	VARIATION DIURNE	TACHES SOLAIRES
1836..........	10′.4	97	1855..........	5′.6	7
1837..........	12′.0 (Max.)	111 (Max.)	1856..........	5′.1 (Min.)	4 (Min.)
1838..........	12′.0	83	1857..........	5′.4	22
1839..........	10′.6	69	1858..........	7′.7	51
1840..........	9′.5	52	1859..........	10′.0 (Max.)	96
1841..........	8′.3	30	1860..........	8′.1	99 (Max.)
1842..........	7′.5	19	1861..........	7′.5	77
1843..........	7′.4	9 (Min.)	1862..........	7′.6	59
1844..........	7′.0 (Min.)	13	1863..........	7′.3	44
1845..........	7′.6	33	1864..........	7′.2	47
1846..........	7′.9	47	1865..........	5′.9	31
1847..........	9′.7	79	1866..........	4′.2 (Min.)	16
1848..........	11′.4 (Max.)	100 (Max.)	1867..........	5′.0	7 (Min.)
1849..........	9′.9	96	1868..........	6′.8	37
1850..........	8′.9	65	1869..........	(8′.8)	74
1851..........	7′.2	62	1870..........	11′.5 (Max.)	139 (Max.)
1852..........	7′.6	52	1871..........	10′.7	111
1853..........	7′.6	38	1872..........	10′.3	102
1854..........	5′.8	19	1873..........	8′.6	67

(1) *Sitzungsberichte der k. Acad. der Wiss. zu Wien*, t. LXIV.
(2) *Oesterr. Meteorolog. Zeitschrift.*

Voici les moyennes mensuelles de la variation diurne de la déclinaison, d'après M. Schiaparelli, pour la même période de près de quarante ans :

Décembre..........	— 5′.0	Juin..............	+ 2′.8
Janvier...........	— 4′.1	Juillet...........	+ 2′.4
Février...........	— 2′.5	Août..............	+ 2′.4
Mars..............	+ 0′.7	Septembre.........	+ 1′.2
Avril.............	+ 3′.3	Octobre...........	— 0′.4
Mai...............	+ 2′.6	Novembre..........	— 3′.5

Diasporomètre.

M. A. Mousson (1) a proposé d'étudier la dispersion des rayons lumineux dans les divers milieux au moyen d'un appareil qui repose sur un principe analogue à celui des prismes croisés de M. Kundt (2). Le *dispersiomètre* (ou mieux *diasporomètre*) de M. Mousson se compose : 1° d'un collimateur et d'un prisme formé de la substance à étudier, qui fournit un spectre vertical; 2° d'un réseau qui étale la lumière dans le sens horizontal, et d'une lunette à micromètre. La déviation que produit le réseau étant simplement proportionnelle à la différence des longueurs d'onde, tandis que la dispersion que produit le prisme est une fonction plus ou moins compliquée de la longueur d'onde, le spectre qu'on verra dans la lunette formera en général une courbe irrégulière dont l'étude permettra de déterminer la fonction qui exprime la dispersion observée.

PROTECTION DES INVENTIONS DANS LA SCIENCE ET DANS L'INDUSTRIE

Par M. A. Lermite.

L'économie sociale est une des sciences qui concourent de plus près à l'avancement des progrès de la civilisation; il y a même lieu d'espérer que c'est elle qui trouvera, tôt ou tard, la formule finale la plus favorable à l'intérêt public; à ce titre, elle devrait être du domaine de notre revue, dont presque tous les lecteurs sont plus ou moins inventeurs, ou ont l'espoir de le devenir. Mais les naïvetés gouvernementales en ont décidé autrement : elles nous interdisent les études de l'économie politique en général. Cependant, ces questions d'ordre matériel et moral, de propriété, de travail, de garantie et de répartition sont si nombreuses, si diverses que, malgré les naïvetés rigoureuses de nos censeurs, il en reste quelques-unes à notre portée; de ce nombre est celle des chercheurs, artistes, savants, manufacturiers ou simples ouvriers professionnels, qui, dans leur spécialité, font une découverte nouvelle et demandent, avec raison, à s'en assurer *réellement* la propriété, sinon pour toujours, au moins pour un temps équitablement déterminé : il s'agit donc, dans cet article, des brevets d'invention et des marques de fabrique.

A la suite de l'Exposition universelle de Vienne, en 1873, le gouvernement d'Autriche-Hongrie eut la bonne pensée d'ouvrir un Congrès international pour l'étude des réformes à introduire dans la législation qui régit aujourd'hui la protection des découvertes ou inventions utiles aux peuples. L'archiduc Regnier, à qui l'Empereur avait délégué la présidence de l'œuvre, fit répandre parmi les nations un appel ainsi conçu :

« Le Congrès international pour l'étude de la protection des inventeurs se tiendra dans les premiers jours du mois d'août 1873.

« Les manufacturiers, artisans scientifiques, économistes et autres personnes expertes, pourront participer au Congrès et prendre part, tant à ses délibérations plénières et à ses délibérations par sections, qu'aux décisions qu'il arrêtera.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CLI.
(2) *Moniteur scientifique*, 1876, p. 336.

« Les demandes de participation au Congrès seront d'abord adressées aux Commissaires de chaque pays, à l'Exposition universelle. Le directeur général fera délivrer ensuite des cartes d'entrée à *tous* les demandeurs.

« Les gouvernements des pays exposants pourront se faire représenter au Congrès par des délégués spéciaux.

« Toute communication écrite, propositions et ouvrages relatifs à la protection due aux inventeurs, peuvent être adressés au directeur général, baron Schwartz-Senbon, à Vienne, jusqu'au moment de l'ouverture du Congrès et même pendant la session. »

Ainsi, l'appel était le plus large possible : point de restrictions, point d'exclusions; aucune entrave, aucunes complications de démarches capables de refroidir la bonne volonté des intéressés.

Et, dans le but de faciliter la préparation de ce que chacun des membres du Congrès croirait devoir proposer par la parole ou par la plume, l'archiduc Régnier avait eu la précaution de faire répandre aussi un programme signalant, par avance, les points principaux de la question sur lesquels le Congrès chercherait à faire la lumière.

Le programme émettait ceci :

« *Que*, malgré le nombre d'années depuis lequel la protection de la propriété en matière d'invention a été admise par les nations civilisées, il s'est élevé une controverse, dans ces dernières années, à l'effet de savoir si cette protection est de bonne politique; *que*, bien qu'étant si récente, cette controverse a déjà une histoire qui lui est propre et qui résulte :

« 1° De la reconnaissance des principes du commerce libre, sanctionnée par l'adoption d'un régime douanier libéral (libre échange);

« 2° Des résultats qu'ont produits la vapeur et l'électricité en mettant en communication rapide des siéges d'industrie autrefois isolés, et en favorisant l'échange des matières premières et des produits ainsi que les communications de tous les peuples entre eux;

« 3° Des conséquences de la concurrence restreinte du travail, du talent et du capital, établie dans les pays qui admettent et pratiquent la protection par brevets, et de la concurrence sans limites existant dans les pays qui n'admettent pas ou ne pratiquent pas cette protection;

« 4° De l'influence perturbatrice due à ce que le travail éclairé déserte les pays qui ne jouissent pas d'une protection de ce genre;

« 5° De l'attraction et de la concentration du travail éclairé dans les pays où cette protection existe.

« *Qu*'il existe donc deux camps, dont l'un a pour mot d'ordre l'*abolition complète de la protection par brevets*, et l'autre son maintien avec réformes; *que* ces réformes ne doivent plus être enfermées dans certaines limites territoriales, dans certains pays, mais doivent consister à déterminer, par une condensation des systèmes de brevets de tous les pays, certains principes généraux qui formeront un terrain commun pour l'édification d'un système international. »

Le progamme était clair et judicieusement circonscrit dans l'ampleur des questions les plus urgentes et les plus pratiques : il s'agissait de dire solennellement si, dans un prochain traité international, les inventeurs seraient protégés par un brevet temporaire, ou si leurs inventions tomberaient tout d'abord dans le domaine public.

Une telle alternative ne pouvait manquer d'attirer l'attention du monde scientifique, industriel et financier; aussi les gouvernements se hâtèrent-ils de nommer leurs délégués, et les exposants, qui avaient une idée à produire a propos de la question, demandèrent-ils une carte d'admission au Congrès. On avait, d'ailleurs, tout le temps de se préparer, puisque l'appel et le programme de l'archiduc Régnier dataient du mois de mars et que le Congrès devait se tenir dans la première semaine du mois d'août.

Le Congrès s'ouvre enfin. Délégués et représentants sont venus, en nombre choisi, de l'Amérique, de l'Angleterre, de la Hollande, de la Belgique, de l'Allemagne, de la Russie, de la Grèce, de l'Italie, etc.

On dresse un tableau des pays représentés.

O stupéfaction ! La France n'est pas là ! La France n'est pas représentée dans ces grandes assises où vont s'agiter les intérêts de la science et du travail !... Pourquoi ? — Hélas !... Comme en 1870, *elle n'était pas prête.*

Les publicistes, les économistes, les travailleurs éclairés de toutes les nations civilisées sont à leur siége. Publicistes, économistes et travailleurs français n'apparaissent en aucun coin de la salle : *ils n'étaient pas prêts.*

Des docteurs ès-sciences de toutes les Académies de l'Europe et de l'Amérique forment un groupe imposant. Les docteurs français et les docteurs turcs brillent seuls par leur absence : *ils n'étaient pas prêts.*

Des ingénieurs de tous les pays où l'on étudie et où l'on progresse serrent cordialement la main de leurs compatriotes exposants et de leurs compatriotes industriels venus isolément au Congrès. On ne voit pas plus d'ingénieurs ou d'industriels éclairés du pays de France que du pays des Peaux-Rouges : *ces messieurs n'étaient pas prêts.*

Triste, triste pour la France !

Une mention honorable, cependant, pour M. Francis Hoffmann, ingénieur à Planches-les-Mines (Jura) et de M. Hottchküss (de Paris) qui s'étaient donné la peine de demander une carte d'entrée, et qui durent sentir le rouge de la confusion leur monter au visage lorsqu'ils se virent *seuls Français* au milieu de cette haute et intelligente, et si nombreuse réunion. Et cependant nos travailleurs éclairés ne manquaient pas à Vienne, puisque leurs produits exposés prouvèrent brillamment que les récents malheurs de la guerre n'avaient en rien affaibli la France dans ses ressources industrielles et sa vitalité... Mais, encore une fois, hélas ! *nous n'étions pas prêts* pour le Congrès international.

La première résolution du Congrès fut celle-ci :

« La protection des inventions doit être *assurée* par les lois de toutes les nations civilisées. »

Mais, avant d'arriver à cet accord, qui paraît fort simple et fort juste, au premier aperçu, il n'en fallut pas moins passer par une discussion assez vive et très-longue : le camp des économistes disposés à la complète abolition des brevets protecteurs avait pour lui un champion haut placé en Angleterre, l'honorable R.-A. Macfie, membre du parlement ; il n'était pas présent à la séance, mais il avait envoyé au président du Congrès une lettre datée de la Chambre des communes par laquelle il traitait la question à fond.

Nous croyons devoir reproduire une partie de cette lettre, parce qu'elle résume le système des abolitionistes du brevet.

« J'ai assisté à Dresde et à Ghent à des conférences un peu analogues à la vôtre. A Dresde, un Congrès d'économistes se déclara opposé, en principe, au système de rémunération des inventeurs par un monopole. A Ghent, le Congrès de l'association internationale pour l'avancement des sciences sociales, sur une Note émanant de moi, rendit, à l'unanimité, un vote en faveur d'un système international pour régir les inventions.

« Mon opinion reste conforme à ces deux résolutions. »

C'est-à-dire, abolition du brevet temporaire, et uniformité internationale pour régir les inventions. Et il expose l'inconvénient qu'il y aurait à maintenir l'état actuel des choses, notamment a cause des brevets :

« Il est profitable à un pays possédant des brevets que les pays qui lui font concurrence pour le commerce et l'industrie soient soumis aux mêmes charges et aux mêmes rectrictions que lui, car, autrement, ils auraient sur lui un avantage illégitime. »

De là l'impérieuse nécessité d'un système international. Du reste, personne ne contestant plus cette nécessité, nous l'enregistrons ici comme un fait acquis et nous ne relèverons pas les arguments qui s'y rapportent.

M. Macfie continue :

« Le protectionisme par brevets devient de la prohibition... Mais si un inventeur prouve, *par son succès* (?), que ce qu'il vient de faire est profitable à la Société, je serais heureux de le voir honoré et de voir lui donner une rémunération en argent. Qu'un comité international soit constitué pour fixer cette rémunération ! Supposez-la ce que vous voudrez ; je ne doute pas qu'elle ne mît plus d'argent dans la poche des inventeurs méritants et des manufacturiers

qui ont fait preuve d'initiative, que le système existant, qui consiste à accorder des priviléges exclusifs, le pouvoir plus que royal d'empêcher les contemporains, pendant un certain nombre d'années, de faire usage des procédés, des machines, c'est-à-dire, du savoir que la Providence découvre aux hommes et met à leur portée. »

La Providence n'était pas d'un besoin indispensable à cette affaire.

« Quant au public, sur qui le poids des brevets retombe en fin de compte, il trouverait un avantage immense dans le remplacement du mode actuel par le mode simple d'une rémunération en argent une fois payée à l'iventeur. Qui calculerait combien le système des brevets coûte aux consommateurs, en primes, en élévations de prix, en retards apportés aux perfectionnements? etc., etc. Le total de cette perte inutile atteindrait plusieurs mil[illegible] de livres sterling.

« Il y a quelques années, le gouvernement anglais fit faire une enquête au sujet des patentes d'invention. Le rapport déclara qu'il était intéressant d'examiner la question de savoir s'il était bon d'accorder des brevets. Depuis lors, la Chambre des communes nomma un Comité dont l'une des recommandations a été que l'on devait introduire, dans le système des récompenses aux inventeurs, le principe de l'internationalisme (c'est le fait acquis), aussi bien que celui des licences obligatoires, c'est-à-dire l'abolition de l'élément monopole dans la délivrance des brevets (c'est la question controversée). M. Schneider, président du Corps législatif de Napoléon III, intervint dans ce Comité; il partagea presque l'idée anglaise, sauf quelques réserves d'opportunité : *il n'était pas prêt* à se prononcer catégoriquement.

« J'espère, poursuit M. Macfie, que les délibérations qui vont avoir lieu à Vienne auront surtout en vue le bien de la société en général, et placeront les intérêts des producteurs et des consommateurs au-dessus *des prétentions d'inventeurs ingénieux qui ont, jusqu'ici, avec peu d'avantages pour beaucoup d'entre eux, été encouragés dans une* ACTIVITÉ NUISIBLE (?). »

M. Macfie termine en assurant que, dans le gouvernement anglais, un esprit opposé aux brevets commence à prévaloir, tant sur « le sac de laine, qu'au ministère de la guerre, à la trésorerie et ailleurs. »

Les inventeurs n'ont qu'à se le tenir pour dit.

Mais, à cette lettre égoïste et par trop tranchante du membre des Communes, il fut opposé la lecture d'une *adresse* remise au président du Congrès de la part de l'honorable J.-M. Thacher, commissaire des patentes d'invention, aux États-Unis d'Amérique.

L'*adresse* de l'honorable commissaire américain était, d'un bout à l'autre, empreinte d'un ardent libéralisme et d'un grand esprit de justice, excepté sur un point dont nous parlerons. Voici quelques passages de cette remarquable *adresse :*

« L'un des plus grands juristes de l'Angleterre a dit, en substance, qu'il est universellement admis que l'homme a un droit de propriété sur toute chose à laquelle il consacre son travail. Il faisait là allusion au travail manuel; mais, lorsqu'on applique ce principe aux inventions, autant les facultés mentales sont supérieures aux facultés physiques, autant l'individu me semble avoir un droit de propriété plus fort et plus juste sur le produit de ses facultés mentales que sur le produit de sa puissance physique... Ce produit, il l'a créé lui-même; il est exclusivement en sa possession; nul ne peut le lui prendre; aucun moyen juridique ne peut le lui arracher; il a, à son égard, un droit plus fort et plus valable, en tant que fondé sur la possession, que sur ses propriétés foncières elles-mêmes...

« La protection par les brevets n'est pas fondée seulement sur le droit individuel de propriété; elle est basée, en second lieu, sur son utilité au point de vue politique (cette vérité a été soutenue aussi par M. Renouard, membre de l'Institut de France et procureur général à la Cour de cassation). Je crois donc que l'intérêt public commande cette reconnaissance des droits de l'inventeur...

« Le progrès des arts industriels est désiré par tous les peuples. Or, si le progrès industriel est désirable et si les inventions y conduisent, tout régime qui stimulera les inventeurs et qui amènera ainsi des progrès plus importants, sera donc un grand bien et un bien durable pour le public... Mais, si l'on ne donne à son inventeur aucune protection, si on ne le pousse pas à faire connaître son invention, dans quelle voie cherchera-t-il une rémunération de l'importante découverte qu'il a faite? Le seul moyen dont il dispose c'est de la garder

secrète. Aussi longtemps qu'il peut la cacher à tout le monde et l'exploiter clandestinement, il a quelque espoir d'en tirer un profit, mais à partir du moment où il la dévoile, il en perd la disposition et elle tombe dans le domaine public. De telle sorte que, si l'inventeur ne jouit pas d'une protection légale et indestructible, sa seule chance de rémunération pour une découverte utile, c'est de la tenir cachée et de l'exploiter en secret. (Ce serait dans ce cas que le génie inventif deviendrait un monopole odieux.) « Car, aussi longtemps l'invention peut être « tenue secrète, être exécutée en secret, tout en fournissant un produit désirable ou recher- « ché, aussi longtemps l'inventeur et le fabricant peuvent demander au consommateur le « prix qu'il leur plaît. L'article peut être maintenu longtemps à ce prix abusif, le public étant « obligé de subir l'abus. Bien plus ! l'inventeur et le fabricant son complice peuvent trans- « mettre le secret à leurs héritiers seuls, et l'abus se perpétuer alors de génération en géné- « ration. Bien plus encore ! l'invention peut être perdue pour tout le monde par la mort de « l'inventeur... »

Donc, la reconnaissance et la protection de l'invention comme propriété appartenant à l'inventeur deviennent un devoir national. C'est un nouveau point acquis au débat, et consacré, malgré *la lettre anglaise*, par la première résolution du Congrès, citée plus haut.

La résolution du Congrès s'appuyait encore sur des considérants autres que ceux dont nous venons de donner une rapide analyse; les plus importants étaient ceux-ci :

« La protection de l'invention rend rémunérateur le travail de l'inventeur et, par cela même, encourage les hommes compétents à vouer leur temps et leurs facultés à la vulgarisation et à l'application pratique des méthodes et perfectionnements techniques nouveaux et utiles, et attire du dehors des capitaux qui, en l'absence de la protection donnée par les brevets, trouveraient à se placer ailleurs.

« Par la publication obligatoire et complète de l'invention brevetée, les sacrifices de temps et d'argent que l'application technique exigerait, sans cela, de tous les pays, se trouveront considérablement réduits.

« Les pays qui ne posséderont pas de lois rationnelles sur les brevets auront beaucoup à souffrir, parce que ceux de leurs habitants qui seront doués d'un talent inventif émigreront vers les pays plus favorables, où leur travail sera légalement protégé... »

Le développement de ces considérants fut, pour les orateurs du Congrès, une occasion de constater, à nouveau, des aperçus économiques dont le monde savant est déjà en possession. Nous ne les relèverons pas ici : ce serait long et superflu.

La seconde résolution soumise au Congrès fut formulée ainsi :

« Une loi sur les brevets, pour être efficace et utile, doit être fondée sur les principes suivants :

« *Premièrement.* — L'inventeur lui-même, ou son représentant légal, doit seul pouvoir obtenir un brevet. »

On insista beaucoup sur ce premier point, parce que l'on a connu des gens qui se tiennent au courant des inventions d'un pays, et qui les font promptement breveter à leur profit par un autre gouvernement, quoique n'ayant aucun lien avec l'inventeur, ni aucune procuration de sa part. L'*adresse* américaine donne, sur *ce vol au brevet*, des renseignements assez curieux :

« Tandis que nous ne concédons aucun privilége au simple importateur d'une invention étrangère, il y a des pays qui vont jusque-là, et certains hommes font commerce de transporter des inventions d'un pays dans un autre... Ceci est d'une influence démoralisatrice sur les mœurs générales des affaires. Les personnes dont je parle, dont les unes sont nos propres citoyens et dont les autres sont étrangères à notre pays, guettent la délivrance des brevets à notre *office* et, dès que la délivrance a lieu, *s'emparent* des bonnes inventions et les portent dans d'autres pays, en qualité de simples introducteurs, au grand préjudice des vrais propriétaires. L'un de nos principaux *attorneys* me disait, il y a peu de jours, qu'une de ces personnes s'était présentée à son cabinet et lui avait fait la proposition suivante : Cette personne, ayant des brevets à prendre chaque semaine pour des inventeurs, offrait à l'*attorney* de lui communiquer, aussitôt qu'elles seraient brevetées, les inventions ayant de la valeur, qui

seraient présentées alors aux pays accordant un privilége à l'importateur, les bénéfices devant ensuite être partagés entre l'*attorney* et ce coquin... Je suis heureux de pouvoir dire que l'*attorney* jeta honteusement le coquin à la porte.

« *Deuxièmement.* — Il ne doit pas être refusé un brevet à un étranger. »

Sur ce paragraphe, le rapporteur de la Commission anglaise a publié les lignes qui suivent :

« Ceci se rapporte à une pratique, précédemment suivie, mais maintenant abandonnée par la plupart des pays, de refuser un brevet à un étranger ou à tout autre qu'un citoyen, ou bien d'imposer aux étrangers des choses différentes, ou de leur faire une situation désavantageuse à d'autres égards. Beaucoup des premiers brevets accordés en Grande-Bretegne le furent à des étrangers... qu'ils appartinssent à des nations amies ou à des nations ennemies... la politique de ce pays étant d'attirer les inventions de toutes les parties du monde pour constituer une industrie nationale. En Autriche-Hongrie, en Belgique, en France, aux États-Unis et dans la plupart des autres pays, on ne tient nul compte de la nationalité du demandeur, et les brevets sont délivrés de la même manière aux citoyens et aux étrangers. En Saxe, en Bavière, en Wurtemberg, la demande d'un brevet doit être présentée par un citoyen indigène qui reste seul responsable. Au Canada, et dans quelques petits pays arriérés, on refusait complétement des brevets aux étrangers, mais c'est là, maintenant, une exception rare. »

« *Troisièmement.* — Il est bon d'introduire dans la réalisation de ces principes un système d'examen préalable. »

La valeur de l'examen préalable va être examinée dans notre conclusion ; c'est le point que nous reprochons à l'*adresse* américaine.

« *Quatrièmement.* — Un brevet doit être délivré pour quinze ans, ou avec faculté de le prolonger jusqu'à cette durée.

« *Cinquièmement.* — En même temps qu'un brevet est délivré, il doit en être fait une publication complète rendant possible l'application technique de l'invention.

« *Sixièmement.* — Les frais d'obtention d'un brevet doivent être modérés ; mais, dans l'intérêt de l'inventeur, il doit être établi une échelle progressive de taxes lui permettant d'abandonner, quand il le juge convenable, un brevet qui ne présente pas d'utilité.

« *Septièmement.* — Il doit être donné des facilités, au moyen d'une bonne organisation du bureau des brevets, pour obtenir le contenu de la spécification d'un brevet, ou pour s'assurer des brevets qui sont encore en vigueur.

« *Huitièmement.* — Il convient d'établir des réglements obligeant le breveté, dans le cas où l'intérêt public l'exigerait, à permettre l'emploi de son invention à toutes les personnes sérieuses qui en forment la demande, moyennant une juste compensation. (Ce serait l'expropriation pour cause d'utilité publique.)

« *Neuvièmement.* — La non-application d'une invention dans un pays n'entraîne pas la déchéance du brevet, si elle ne fait l'objet d'une mise en œuvre quelconque, et s'il a été possible aux habitants de ce pays d'acheter et d'employer cette invention.

« *Dixièmement.* — A tous autres égards, et spécialement en ce qui concerne les formalités de délivrance des brevets, le Congrès se réfère aux lois anglaise, américaine et belge, et à un projet de loi sur les brevets préparé pour l'Allemagne par la Société des ingénieurs allemands. (La France n'est pas nommée, nous la nommerons dans notre conclusion.) »

Ces dix paragraphes, discutés et traités comme des sous-résolutions distinctes, furent soumis au vote après amendements, et le vote les groupa pour former, ensemble, la deuxième résolution du Congrès.

Trois autres résolutions furent ensuite prises, mais elles ne considéraient plus la question

en elle-même : elles se rapportaient seulement aux travaux futurs du Congrès et à l'action qu'il pourrait avoir pour hâter la conclusion du traité international, objet des vœux de la grande majorité des intéressés.

En résumé, ce Congrès de Vienne a très-utilement élucidé l'importante question économique de la protection due par les gouvernements aux efforts intellectuels des inventeurs. S'il n'a pas complétement résolu le problème, il l'a au moins posé dans des termes compréhensibles pour tous, et il a méthodiquement jalonné la voie qui doit conduire à la solution depuis si longtemps cherchée. La discussion ne s'égarera plus ; on est généralement d'accord que la solution ne doit plus être cherchée séparément par chacun des États, mais qu'ils doivent arriver tous ensemble à une codification précise obligeant uniformément toutes les nations du globe. Ce grand traité international présente assurément des difficultés bien compliquées, mais rien ne prouve qu'elles soient insurmontables.

Bien que la France ne fut malheureusement pas représentée au Congrès la discussion n'a pu se passer d'elle ; son ombre emplissait la salle des séances, et les rapports des Commissions anglaise et allemande, si sobres de citations nous concernant, sont obligés de convenir que notre législation actuelle sur les inventions contient des dispositions qu'il sera profitable d'examiner à fond. Le rapporteur anglais, M. Webster, conseiller de la reine, qui prône outre mesure les perfections du système en usage dans le Royaume-Uni, daigne cependant parler ainsi de nous :

« Le système français comporte des certificats d'addition pour les perfectionnements ; ces certificats d'addition confèrent les mêmes droits que le brevet, avec lequel ils prennent fin. Plusieurs membres du Congrès exprimèrent une opinion favorable à l'adoption du même système pour faire partie d'un système anglo-américain amendé. *Des opinions semblables ont été exprimées* EN BEAUCOUP D'AUTRES OCCASIONS, *et il semblerait très-utile d'examiner si ce système français ne devrait pas constituer un des points principaux d'une loi de brevets applicables à tous les pays.* »

Comme ces lignes sont venues péniblement sous la plume de l'honorable conseiller de la reine ! et il veut se servir du système français pour édifier un système général qu'il appellera anglo-américain ! La France en aura fourni les principaux éléments et l'Angleterre en partagera le mérite avec qui ? — Avec l'Amérique (?)

En tous cas, quelle que soit la mauvaise grâce avec laquelle on s'occupe, outre-Manche et outre-Rhin, des bonnes choses qui nous restent, voici qui va prouver que, si nous avons eu la paresse de ne pas aller au Congrès de Vienne, nous sommes disposés à réparer largement ce tort, en reprenant, à notre prochaine exposition universelle, la question de la législation future des brevets, au point où elle est restée à Vienne. L'exposé des motifs du décret instituant la Commission du contentieux, à notre exposition universelle de 1878, s'exprime de la manière suivante :

« A l'Exposition de Vienne, un Congrès international s'est formé *spontanément* pour étudier ces graves questions (*nos ministres disent* SPONTANÉMENT *pour faire croire qu'ils ignoraient qu'un Congrès de ce genre devait s'ouvrir ; ils sont honteux de n'y avoir envoyé personne*). On sent de quel poids serait, au point de vue même du perfectionnement des lois protectrices de la propriété internationale, la création, sous les auspices du gouvernement français, d'un Comité d'hommes éminents dont les avis, recherchés par tous les inventeurs qui viendront à l'exposition de 1878, formeraient un précieux recueil et fixeraient sur nombre de points la jurisprudence. »

C'est bien commencé ; on attend maintenant un appel et un programme dans le genre de ceux de l'archiduc Régnier. Seulement, le questionnaire relatif au prochain congrès international de Paris sera réduit à ceci :

1° Faut-il, selon la *lettre* anglaise, récompenser l'inventeur par une somme d'argent une fois payée ?

2° Ou bien, selon le Congrès de Vienne et l'*adresse* américaine, convient-il mieux de le laisser librement chercher sa récompense par l'application de son procédé, en lui en garantissant temporairement la propriété par un brevet ?

3° Et au cas, à présent certain, où le système du brevet prévaudrait, doit-il être délivré sans examen, ainsi que cela se pratique en France, ou bien vaut-il mieux ne le délivrer, ainsi que le demande l'*adresse* américaine, qu'après un examen préalable du mérite de l'invention?

En discutant l'idée d'une rémunération en argent, le Congrès demandera tout de suite aux abolitionnistes du brevet quels hommes auraient la hardiesse de prétendre qu'ils sont aptes à déterminer la somme d'argent capable de rémunérer équitablement une invention nouvelle encore à l'état théorique.

L'honorable M. Macfie répondra que la somme à payer sera facilement déterminée par un comité d'élite, institué *ad hoc* par les gouvernements... Cette réponse, partant d'une conscience honnête et incorruptible, provoquera, dans l'assemblée, une hilarité contenue : on croit si peu aux comités d'élite!

Le Congrès demandera également à l'honorable M. Thacher, auteur de l'Adresse américaine, par qui serait fait l'examen préalable.

Par un comité d'élite que les gouvernements choisiront, chacun dans leur pays. Une nouvelle hilarité accueillera encore la réponse de M. Thacher : on a si peu l'habitude de voir les gouvernements faire des choix irréprochables!

Les orateurs rechercheront jusqu'à quel point on pourrait compter sur l'incorruptibilité et sur l'infaillibilité des comités d'élite. — Dans le monde connu jusqu'à présent, on n'a pas d'exemple d'autre infaillibité que celle du Pape, et encore est-elle terriblement contestée! Or, si cette énorme témérité de notre Saint-Père rencontre des légions d'incrédules et de railleurs, l'infaillibilité des comités d'élite de MM. Macfie et Thacher en rencontrerait bien davantage. M. Thacher, dans son Adresse, n'a pas lui-même la moindre confiance dans l'idée anglaise; voici comment il en parle :

« Il me semble que ce système ne peut pas être présenté à des esprits pratiques, sans que ses défauts apparaissent aussitôt. Premièrement, il est impossible d'apprécier la valeur d'une invention au moment où elle vient d'être faite. L'histoire des inventions, dans notre pays et dans les autres, démontre que, parmi les inventions les plus importantes, il en est qui ont été aussi peu appréciées que possible à leur apparition. Ces faits vous sont familiers, et je n'ai pas besoin de citer des exemples. Nous voyons à chaque instant des inventeurs luttant pendant des années pour faire adopter leurs inventions. Quelques-uns d'entre eux sont descendus au tombeau, appauvris par leurs efforts, par la dépense de temps et d'argent qu'ils avaient dû faire pour tâcher de convaincre le public qu'ils avaient produit quelque chose d'utile, et ce sont des générations suivantes qui ont repris leurs inventions, les ont répandues, ont prouvé la grande utilité qu'elles offraient pour tout le monde, et en ont recueilli le bénéfice. Je crois donc qu'il est tout à fait impraticable de déterminer la valeur d'une invention au moment où l'on en a connaissance. En supposant que cette valeur pût être déterminée approximativement, il pourrait encore arriver, d'une part, que l'inventeur reçût quelquefois une récompense trop forte, car l'histoire montre non-seulement que des inventions ont été d'abord trop peu appréciées, mais aussi, d'autre part, que ce qui avait semblé avoir une grande valeur et promettait d'être d'une grande utilité et d'un grand avantage pour le public, s'est trouvé quelquefois sans aucune espèce d'utilité; ou bien, au contraire, si l'invention était appréciée au-dessous de sa valeur réelle, et que l'inventeur la vît entrer dans l'usage général sans avoir reçu lui-même une rémunération équitable, ce serait une grande injustice commise à son détriment, et il n'y aurait plus d'encouragement à faire de nouveaux efforts... Ce moyen est donc tout à fait impraticable. »

Après avoir repoussé aussi énergiquement l'idée anglaise, malgré M. Macfie et le sac de laine, M. Thacher, qui doit être l'homme le plus loyal et le plus consciencieux de l'Amérique, nous parle ainsi de sa propre idée, celle de l'examen préalable :

« Un système d'examen préalable avec droit d'appel, peut, en effet, être pratiqué de façon à devenir une des choses les plus pénibles auxquelles un inventeur puisse être soumis. La Prusse en offre un exemple : son système d'examen, tel qu'il a été conçu, pourrait répondre à tous les besoins, mais il est appliqué de telle façon que l'on dit communément en Amérique,

parmi les inventeurs, qu'en Prusse l'examen a pour but de refuser des brevets pour toutes les inventions, et c'est dans ce pays, où les inventions devraient être vivement encouragées, que l'on trouve le moins d'inventions faites et brevetées; je ne devrais peut-être pas dire *faites*, mais je puis dire certainement le moins d'inventions brevetées. Les inventeurs prussiens cherchent d'autres pays où leurs droits soient plus généreusement reconnus et qui puissent mieux satisfaire leur espoir de rémunération; d'un autre côté, les brevets des autres pays ont appris, par l'expérience générale, à fuir le bureau des brevets de Prusse comme un leurre et un piége. »

Après des appréciations aussi minutieuses, et toutes marquées au coin du bon sens pratique, il est certain que M. Thacher ne tardera pas à remarquer que son comité d'examen préalable offrirait des dangers analogues à ceux du comité d'élite de M. Macfie, et tous les deux comprendront que les examinateurs dont ils parlent seraient perpétuellement exposés à se prononcer d'après des influences qui ne seraient pas toujours exemptes de vénalité et autres manœuvres corruptrices. Elle est si adroite, si insinuante la corruption ! elle a tant de voies tortueuses à sa disposition ! un comité d'élite ne l'intimiderait guère. Les membres de ces sortes de comités n'en seraient pas moins des hommes ayant un entourage de parents, d'amis, d'affections de toute nature. C'est dans cet entourage que la corruption tramerait son œuvre perfide, et l'homme d'élite, même sans se douter qu'il agit mal, tomberait facilement dans les piéges tendus. Il survient, dans les maniements d'argent, des transitions, des défaillances très-brusques, très-imprévues, et celui-là qui était un homme d'élite hier, peut devenir un scélérat demain. Est-ce que Tartufe n'avait pas toutes les apparences d'un homme d'élite, lorsque le seigneur Orgon le reçut à son foyer?... Il convoitait cependant la dot de la fille ; il voulait débaucher lubriquement la femme, surprendre le secret de certaine cassette, et s'approprier même l'immeuble de son bienfaiteur..., à telles fins que si l'on n'avait pas vécu sous un prince ennemi de la fraude, c'en était fait de l'honneur du seigneur Orgon, de ses biens et de sa cassette... Défions-nous donc, défions-nous des comités dispensateurs de la fortune et de la célébrité ! ils sont trop exposés à devenir, sans le vouloir et même sans le savoir, des centres d'arbitraire, d'injustice, de vexations, et de tripotages infects. Défions-nous en toujours, et gardons-nous sévèrement d'en créer de nouveaux : il y en a suffisamment comme cela... A ces causes, il est désirable que le congrès de 1878, complétant l'œuvre élucidée à Vienne, propose un traité international basé sur le système français actuel, qui est le plus libéral, le plus simple, le moins cher et le plus protecteur de tous, sauf à y introduire quelques légères réformes de détail et quelques améliorations dans la tenue du bureau des brevets (1).

SUR L'ACIDE SALICYLIQUE ET LES SALICYLATES

NOUVELLE COMMUNICATION FAITE A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Par M. le professeur Germain Sée

Après avoir établi nettement l'action du salicylate de soude dans le traitement du rhumatisme articulaire aigu, il nous reste à parler du rhumatisme chronique et surtout de la goutte.

Le salicylate de soude est loin d'être un répercussif; il est absolument le contraire, c'est un éliminateur du principe morbide, c'est-à-dire de l'acide urique accumulé dans le sang.

Il jouit de quatre propriétés bien distinctes : 1° il est analgésiant ou plutôt sédatif des douleurs profondes ; 2° il est résolutif des engorgements articulaires, inflammatoires ou uratiques ;

(1) Nous avons tiré ce compte-rendu du rapport des commissaires désignés par les pays exposants, et notamment du rapport de la Commission anglaise, rapport rédigé par M. Thomas Webster, conseiller de la reine. Ce rapport anglais, utile à lire, a été traduit en français par M. Ch. Thirion, qui le tient à la disposition du public, boulevard Beaumarchais, 95.

3° il élimine l'acide urique en quantité considérable : il chasse pour ainsi dire le corps du délit; 4° il élimine d'autres substances, particulièrement les matières extractives.

Ainsi, non-seulement l'acide salicylique élimine l'acide urique, mais il entraîne une foule de matières colorantes ou extractives contenues dans le sang.

Il puise même dans le sang, de la même façon que l'acide benzoïque, les principes albuminoïdes ou leurs dérivés, comme le glycocholle, s'y associe et s'élimine ainsi sous la forme d'un acide conjugué (acide salicylurique), en débarrassant l'économie de ces produits transformés.

Ainsi, l'acide salicylique n'a aucune espèce d'analogie avec aucun médicament connu; il jouit de propriétés spéciales; loin de refouler l'acide urique, il l'élimine; c'est un moyen curatif dans le sens absolu du mot.

Cela dit, formulons le meilleur procédé pour administrer le médicament.

Dans la goutte aiguë, je fais prendre, comme dans le rhumatisme aigu, 8 grammes de salicylate par jour; je formule ainsi : 30 grammes de salicylate de soude dans 300 grammes d'eau, solution dont on prendra quatre cuillerées par jour (chaque cuillerée de solution dans un verre d'eau fraîche). Après la cessation de la douleur, je fais diminuer d'une cuillerée, pendant huit à quinze jours, j'ordonne trois cuillerées, puis deux par jour.

Dans la goutte chronique, je commence par trois cuillerées par jour, sans les dépasser; je continue ainsi jusqu'à ce que les engorgements aient diminué et que les douleurs aient cessé, puis je prescris deux cuillerées pendant un temps indéterminé. De cette façon, on évite les rechutes, presque à coup sûr. Si le traitement doit être prolongé, il est bon de donner le médicament au moment des repas; s'il produit des nausées, il est utile de le délayer dans l'eau de Vichy ou dans l'eau de Seltz, ou bien encore de prescrire une cuillerée d'eau-de-vie, après l'ingestion du remède. Voilà les règles qui me paraissent les plus sûres pour l'emploi du remède dans le traitement de la goutte.

Névralgies. — De nombreux faits viennent s'ajouter aux guérisons de névralgie; Luys m'a communiqué deux observations de sciatique; Bouchard, une observation de céphalée; Lacassagne, un exemple de sciatique; le docteur Jullien, agrégé de la Faculté de Nancy, m'a transmis la relation d'une névralgie vulvaire grave. J'ai, moi-même, traité avec un succès complet une névralgie lombo-abdominale, chez une dame qui en était affectée depuis trois ans, un cas de dysménorrhée douloureuse, enfin deux cas de migraine intense.

(*Bulletin de l'Académie de médecine*, du 28 août 1877.)

ANALYSE DES PRODUITS CONTENANT DE LA GLYCOSE

ET DOSAGE DU SUCRE DANS LES SUBSTANCES COLORÉES

Par MM. H. Pellet et L. Pasquier.

ANALYSE DES PRODUITS CONTENANT DE LA GLYCOSE

Depuis un grand nombre d'années, la glycose ou les sucres réducteurs contenus dans les sucres bruts, mélasses, etc., étaient considérés comme des substances agissant sur la lumière polarisée d'une manière analogue au sucre cristallisable transformé par les acides.

Cependant ceux qui s'occupent d'analyses de sucres ont pu constater que dans bien des cas la glycose préexistant dans les sucres bruts ou dans les mélasses de cannes avait peu d'influence sur la lumière polarisée (1).

Nous rappellerons à ce sujet les expériences de MM. Girard et Delaborde (2).

Dans les essais cités par ces chimistes, le dosage saccharimétrique direct correspondait

(1) Commerson. *Guide pratique pour l'analyse des substances sucrées*, p. 9.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 17 janvier 1876.

sensiblement au dosage du sucre cristallisable par les liqueurs cuivriques (dosage du sucre total moins le sucre réducteur).

Les différences les plus élevées constatées ont été de — 1.99 et de + 1.21.

De son côté, M. Muntz est arrivé aux résultats suivants (1) :

Sucres bruts de diverses provenances.	Pouvoir rotatoire du sucre réducteur.
Martinique 1873	— 1.4
Bourbon 1873	— 0.8
— 1872	— 0.6
Sucres de betteraves, 2e jet 1872	— 28.3
— — 3e jet 1873	— 2.2
Sucres de cannes bruts conservés de 1842	— 0.26
— — — 1842	— 34.2
— — — 1842	— 37.1
— betteraves bruts conservés de 1842	— 5.3

Les résultats de MM. Girard et Delaborde ne sont pas en complet accord avec ceux de M. Muntz.

Cependant cette divergence peut s'expliquer.

Nos essais nous ont appris que, si dans bien des cas les sucres réducteurs que l'on rencontre dans les divers produits de la canne sont sans influence sensible sur le dosage polarimétrique, dans d'autres cas, au contraire, cette influence peut être notable et donner lieu à de graves erreurs.

Nous ne citerons pas tous les essais dans lesquels la glycose ou le mélange des sucres réducteurs était sans influence ou nul au saccharimétrique. Nous donnons ci-après les analyses dans lesquelles nous avons constaté un pouvoir rotatoire manifeste des sucres réducteurs :

Numéros.		Pouvoir rotatoire des sucres réducteurs-lumière jaune. Sucre cristallisable étant 67°.18′.
1.	Masses cuites de cannes	— 37°.4
2.	— —	— 9°.50
3.	— —	— 16°.0
4.	Jus de cannes altérées	— 26°.32
5.	Glycose formée dans un sirop de betteraves conservé dans un flacon bouché pendant un an	+ 23°.20
6.	Glycose contenue dans un jus de betteraves conservées jusqu'en juin.	— 7°.7

Dans une mélasse comestible on a eu un résultat tel que le pouvoir rotatoire des sucres réducteurs était de + 113.02.

Il est plus que probable qu'elle contenait du sirop de fécule.

M. J.-W Cunning (d'Amsterdam) (2) a étudié également le pouvoir rotatoire des glucoses renfermés dans les sucres bruts. Il est arrivé à cette conclusion, que, dans les analyses de produits bruts, on devait tenir compte du coefficient adopté pour le pouvoir rotatoire de la glycose. Mais on remarque dans les tableaux d'analyses citées par M. Cunning que ce pouvoir rotatoire a varié de 24.7 à 49.2 (3) pour des produits contenant de 3.693 à 59.329 pour 100 de sucres réducteurs.

Il ressort donc évidemment de tout ce que nous venons de dire qu'au delà d'une certaine quantité de glycose (1 pour 100 environ), les procédés d'analyses du sucre cristallisable devront être faits en dosant le sucre total, duquel on déduit le sucre réducteur. Dans bien des cas, l'inversion donnera de bons résultats.

Mais à ce sujet nous appellerons l'attention des chimistes sur plusieurs points qui peuvent

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 17 janvier 1876.
(2) *Journal des fabricants de sucre*, 30 mai 1877.
(3) Quantités de sucre annulées par 100 de glycose.

amener des causes d'erreurs dans les analyses, et nous commencerons par l'influence du sous-acétate de plomb.

INFLUENCE DU SOUS-ACÉTATE DE PLOMB

Pour étudier cette influence (1), nous avons fait les expériences suivantes :

1° Une solution sucrée pure additionnée de 20 ou de 40 centimètres cubes de sous-acétate de plomb à 1190-1200 de densité ne donne aucune différence de déviation examinée au saccharimètre.

2° Le sous-acétate de plomb seul ne dévie pas la lumière polarisée.

3° Le sous-acétate de plomb, ajouté à des solutions de mélasses, a donné les chiffres suivants :

PREMIER ESSAI. — *Mélasse étendue.*

	Sucre pour 100 centimètres cubes.
EXPÉRIENCE *a.* — 50 centimètres cubes de cette solution + 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb + eau = 100 centimètres cubes. Au saccharimètre Laurent, on a eu	= 2.88
EXP. *b.* — 50 centimètres cubes de cette même solution + 20 centimètres cubes de sous-acétate de plomb. Volume total = 100 centimètres cubes..........	= 3.02
EXP. *c.* — 50 centimètres cubes de cette même solution + 40 centimètres cubes de sous-acétate de plomb + HO. Volume total = 100 centimètres cubes....	= 3.19
EXP. *d.* — Dans les liquides filtrés *a* et *b*, on a ajouté 10 pour 100 d'acide acétique : on a retrouvé, dans les deux cas, pour 100 centimètres cubes de liquide normal	= 2.79

Si l'on rapporte ces essais à des mélasses contenant 45 pour 100 de sucre, on trouve :

Expériences.			Différences.
a.	Sucre pour 100 grammes de mélasse............	45.0	......
b.	— — —	47.1	+ 2.1
c.	— — —	49.8	+ 4.8
d.	— — —	43.6	— 1.4

Ce premier essai renouvelé a toujours donné des résultats analogues. Il est, du reste, confirmé par la deuxième série d'expériences ci-après :

	Sucre cristallisable pour 100 grammes de mélasse.
EXP. *e.* — 10 grammes de mélasse + 20 centimètres cubes de sous-acétate de plomb. Volume total = 100 centimètres cubes..........	= 38.32
EXP. *f.* — 10 grammes de mélasse + 40 centimètres cubes de sous-acétate de plomb + HO. Volume total = 100 centimètres cubes..........	= 39.41 (2)
EXP. *g.* — En acidifiant les liquides filtrés par l'acide acétique, on a trouvé....	= 37.22

(1) En dehors du précipité formé.

(2) Résultats corrigés de l'erreur produite par la présence du précipité plombique, qui était de :

Pour l'esssai *e*............ $2^{gr}.80$
— *f*............ $2^{gr}.33$

Densité, environ 2.5.

e. Volume occupé par le précipité.................. $1^{cc}.12$
f. — — .... $0^{cc}.93$

Ces résultats confirment nos essais démontrant la solubilité du précipité plombique dans un excès de réactif.

Les liqueurs ci-dessus ont été traitées par l'acide sulfurique pour intervertir tout le sucre cristallisable. On a eu :

Glucose total...........	71.64
Glucose direct..........	23.30
	48.34

d'où glucose 48.34 correspondant à 45.92 de sucre cristallisable ; en tenant compte du précipité par le sous-acétate de plomb et celui du sulfate, on calcule :

Sucre pour 100 grammes de mélasse......... 45.47

Par l'inversion, on a également observé des faits intéressants à signaler.

Les essais démontrent que le sucre seul, interverti selon la méthode de Clerget, donne bien les résultats calculés par la formule de ce chimiste. Mais si on a entre les mains des mélasses, l'inversion par l'acide chlorhydrique présente des anomalies.

Exemple.

La mélasse ci-dessus, intervertie par 10 pour 100 d'acide chlorhydrique et chauffée à 70 degrés, refroidie, etc., dosait, après calcul :

Sucre cristallisable................. 41.4 pour 100.

Le même liquide, traité par la soude, en léger excès, puis acidifié par l'acide acétique e examiné au saccharimètre, avait un pouvoir rotatoire tel que le calcul indiquait :

Sucre cristallisable................. 44.9 pour 100.

On avait dosé, par les liqueurs cuivriques carbonatées, 45.47.

La moyenne du sucre cristallisable peut donc être comptée comme 45.2.

La petite différence entre l'essai saccharimétrique et le dosage par les liqueurs titrées tient à ce que, dans ces essais, on n'opère que sur de petites quantités de matière.

On déduit encore de notre expérience ci-dessus que le sucre réducteur exerçait sur la lumière polarisée une notable influence. Ainsi :

Sucre cristallisable : moyenne, essai saccharimétrique par inversion et par liqueur titrée cuivrique..............................	45.2
— — essai direct saccharimétrique....................	37.22
DIFFÉRENCE.....................	7.98

La quantité de glycose étant de 23.3, 100 de glycose avaient donc annulé 34.2 de sucre : on calcule que le pouvoir rotatoire de ce sucre réducteur était de — 22.98, celui du sucre cristallisable étant de 67°.18′ à la lumière jaune.

Nous ferons remarquer que le dosage de la glycose et du sucre par les liqueurs titrées cuivriques ordinaires peuvent donner lieu à des erreurs sur lesquelles nous aurons à revenir, et que jusqu'à présent l'emploi des liqueurs cuivriques carbonatées et le mode de dosage du cuivre précipité par le protochlorure d'étain nous paraissent être ce qu'il y a de plus exact jusqu'ici.

INFLUENCE DU NOIR ANIMAL

Après le traitement plombique, dans bien des cas, on a des liqueurs trop colorées pour pouvoir les examiner de suite au saccharimètre. On est dans l'habitude de décolorer ces liquides par un certain poids de noir fin. A cet égard, les traités spéciaux d'analyses des substances sucrées indiquent les proportions suivantes :

80 centimètres cubes du liquide sucré (fait avec 49.05 de mélasse + eau volume total = 300 centimètres cubes) décoloré par le sous-acétate de plomb.

Ajouter 80 centimètres cubes de noir fin. Mélanger, filtrer, laisser passer 40 à 45 centimètres cubes.

Remettre 80 à 90 centimètres cubes de liquide, laisser filtrer.

Enfin, sur le filtre contenant le noir, verser encore 60 à 100 centimètres cubes de la solution clarifiée qu'on repasse jusqu'à décoloration suffisante.

En opérant dans les conditions ci-dessus, nous avons remarqué encore une légère absorption de sucre.

Exemples.

1° Dosage du sucre dans une mélasse (sans noir; solution à 10 pour 100; saccharimètre Laurent)	51.1
Sucre dosé en employant le noir comme il est dit ci-dessus	49.5
DIFFÉRENCE	1.6
2° Sucre dosé directement	41.98
— dans une liqueur décolorée	40.1
DIFFÉRENCE	1.88

Nous avons reconnu que, dans des cas où la coloration peut nuire à la facilité du dosage, l'emploi de $^1/_2$ à 1 pour 100 de noir fin, directement ajouté dans la liqueur, est sans inconvénient sensible.

Le noir absorbe donc du sucre. M. Walkhoff pense, au contraire, que le noir est sans action sur la richesse des solutions sucrées.

Cependant, les expériences ci-dessous ne laissent aucun doute à ce sujet; elles sont conformes, du reste, avec celles données par plusieurs praticiens.

	Sucre dosé avant l'action du noir.	Sucre dosé après l'action du noir.	Absorption pour 100 de sucre.
Conditions diverses comme temps et comme quantités de noir.	18.9	18.47	2.2
	10.23	9.7	5.1
	10.23	9.5	7.1
	6.72	6.05	10.0
	7.28	7.18	1.3
	6.71	6.60	1.6
	35.80	33.30	6.9

SUR L'INVERSION

En déduction de ce que nous avons dit précédemment sur le pouvoir rotatoire très-variable des sucres réducteurs, nous pensons qu'il est utile d'avoir recours à l'*inversion*.

Nous avons appliqué la méthode Clerget telle qu'elle est indiquée dans les divers traités de chimie, et on obtient de bons résultats lorsque les liquides à essayer sont presque purs (comme sucre cristallisable et sucres réducteurs). Mais nous n'avons pas été toujours satisfaits lorsqu'il a fallu se servir de l'inversion pour les mélasses.

Pour donner une idée des divergences qu'on peut observer dans l'application du procédé de l'inversion, nous rappellerons les essais ci-dessus.

100 grammes de mélasse de cannes dans 500 centimètres cubes (après décoloration par le sous-acétate de plomb). Pris 50 centimètres cubes + 10 centimètres cubes HCl pur. Mis au bain-marie et chauffé jusqu'à 70 degrés. Refroidir. Faire 100 centimètres cubes. Le liquide est coloré; mais il se décolore facilement par l'addition de 1 gramme de noir fin. Filtrer.

On doit tenir compte du volume du précipité de chlorure de plomb. (On a, en général, un précipité d'une densité de 2.6 et représentant un poids de 2 grammes à 3^{gr}.5 de précipité, suivant l'excès de plomb renfermé dans le liquide sucré. Le volume occupé correspond à un volume de 0^{cc}.7 ou 1^{cc}.5.)

La mélasse ci-dessus a donné une rotation qui, calculée d'après la formule de Clerget, correspondait (en comptant la rotation normale après l'addition de l'acide acétique) à :

1° Sucre cristallisable	41.4
2° — —	41.7

Directement, on n'avait trouvé que 37.22 de sucre.

50 centimètres cubes du liquide interverti saturé par la soude caustique jusqu'à léger excès

d'alcali, puis rendu acide par l'acide acétique, volume total 100 centimètres cubes, ont fourni une rotation d'après laquelle on avait 44.9 pour 100 de sucre cristallisable.

Nous avons pensé que l'acétate de soude, le chlorure de sodium, etc., pouvaient avoir une influence sur le pouvoir rotatoire de la glycose (ou mieux, du sucre interverti). Nous avons, dans ce but, expérimenté les sels ci-dessous.

			Sucre pour 100 centimètres cubes.
a.	50^{cc} de solution sucrée	+ HO. Volume total = 100^{cc}	9.95
b.	50^{cc} —	+ 20^{cc} de sous-acétate de plomb. Volume total = 100^{cc}	10.02
c.	50^{cc} —	+ 40^{cc} — — — = 100^{cc}	9.98

Malgré l'alcalinité des liqueurs, le sous-acétate de plomb n'a pas eu d'action sur le pouvoir rotatoire du sucre.

			Sucre pour 100 centimètres cubes.
d.	50^{cc} de solution sucrée	+ 5^{gr} de chlorure de sodium. Volume total = 100^{cc}	9.98
e.	50^{cc} —	+ 10^{gr} — — — = 100^{cc}	9.85
f.	50^{cc} —	+ 10^{gr} d'acétate de soude. — = 100^{cc}	9.92
g.	50^{cc} —	+ 20^{gr} — — = 100^{cc}	9.78
h.	En détruisant l'alcalinité due à l'acétate de soude par de l'acide acétique, on a eu.		10.04

En grande quantité, le sel agit donc sur le pouvoir rotatoire du sucre.

L'acétate de soude n'agit que par son alcalinité.

L'influence du sel sur le pouvoir rotatoire du sucre cristallisable s'accorde parfaitement avec les observations de M. A. Muntz (1).

Des essais ci-dessus il en résulte que ce ne sont pas les sels qui produisent l'écart que nous avons signalé dans nos observations.

Ces différences proviennent sans doute de pouvoirs rotatoires modifiés par l'acide acétique, tels que l'asparagine, les aspartates, etc.

Nous avions pensé à attribuer une partie de ces divergences à la présence de la mannite signalée dans les jus de cannes et de betteraves.

Mais, en essayant la lumière polarisée des solutions de mannite, seules ou additionnées de certaines quantités de sel, de chlorure de plomb, d'acide, nous n'avons eu que des résultats nuls ou insignifiants.

Cependant, de même que la mannite nitrique dévie la lumière polarisée, il pourrait y avoir, dans les mélasses, des modifications de la mannite agissant comme le sucre ou la glycose. C'est encore une question à élucider.

En résumé, pour l'analyse rigoureuse des mélasses (surtout provenant de cannes) on devra suivre la marche ci-après :

1° Dissoudre 100 grammes de matière normale dans un volume total = à 500 centimètres cubes.

2° Prendre 100 centimètres cubes de ce liquide; ajouter 40 centimètres cubes de sous-acétate de plomb (densité, 1150 à 1200); faire 200 centimètres cubes, et filtrer (2).

---

(1) Nous avons fait voir que l'acide acétique neutralisait certaines influences saccharimétriques. Mais cet acide est sans action sur le pouvoir du chlorure de sodium.

Exemple.

	Sucre pour 100 centimètres cubes.
Une solution sucrée correspondait à	9.98
— + sel, correspondait à	9.85
Après addition de 10 pour 100 d'acide acétique, on a retrouvé	9.85

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, juin 1876, et *Journal des fabricants de sucre*, n° 25, 21 juin 1876.)

(2) Tenir compte du volume du précipité plombique. Voir la méthode (*Journal des fabricants de sucre*).

3° Prendre 100 centimètres cubes de ce liquide filtré + 10 centimètres cubes acide acétique; examiner au saccharimètre; ramener la rotation à 100 centimètres cubes de liquide normal, et calculer sucre pour 100 grammes de mélasse normale.

4° Mesurer 50 centimètres cubes du liquide n° 2, + 10 centimètres cubes HCl à intervertir à 70 degrés; laisser refroidir; saturer par de la soude, en léger excès, et acidifier par acide acétique; faire 100 centimètres cubes (1); ajouter 1 gramme de noir fin pour 100 centimètres cubes si le liquide est trop coloré; filtrer, passer au saccharimètre; noter la température; déduire la quantité de sucre cristallisable, d'après l'une des formules ci-dessous, suivant l'instrument employé.

1° Formule pour le saccharimètre Soleil.

$$P = \frac{200 \times S}{288 - T} \text{ et } \frac{P \times 16.35}{100} \text{ ou } P \times 0.1635 = \text{Sucre pour 100 centimètres cubes.}$$

2° Formule pour le saccharimètre Laurent.

$$P = \frac{200 \times S}{288 - T} \text{ et } \frac{P \times 16.20}{1000} \text{ ou } P \times 0.01620 = \text{Sucre pour 100 centimètres cubes.}$$

5° Doser le glucose normal; prendre 10 centimètres cubes de liqueur n° 2 + $NaOCO^2$; faire 100 centimètres cubes; mesurer 30 centimètres cubes du liquide et ajouter 30 centimètres cubes de liqueur cuivrique carbonatée (nouvelles formules); réduire au bain-marie; doser le cuivre précipité.

6° Pour doser le sucre total, mesurer 10 centimètres cubes de liqueur n° 2 + 10 centimètres cubes $SO^3.HO$ (à 100 grammes par litre); mettre le tout dans un ballon de 250 centimètres cubes; ajouter 50 centimètres cubes d'eau; chauffer au bain-marie une demi-heure à trois quarts d'heure; compléter les 250 centimètres cubes; refroidir et filtrer (tenir compte du précipité, environ $\frac{1}{250}$); doser le glucose total sur 30 centimètres cubes comme ci-dessus; rapporter le glucose total à 100 grammes de mélasse; déduire le glucose et transformer l'excédant en sucre cristallisable.

Comparer avec le résultat obtenu directement par le saccharimètre (après l'acide acétique).

Le rapport entre le glucose normal et la différence entre les chiffres trouvés pour le sucre cristallisable, l'un par le saccharimètre, l'autre par les liqueurs cuivriques, permet de calculer le pouvoir rotatoire du ou des sucres réducteurs.

On devra toujours opérer en double.

Nous indiquerons prochainement la nouvelle marche que nous suivons pour doser le sucre, etc., au moyen de nouvelles liqueurs carbonatées.

Enfin, nous rappellerons que bien des différences, qu'on peut constater à l'aide du saccharimètre Laurent, deviennent insensibles avec le saccharimètre ordinaire à couleurs.

ACTION DU SOUS-ACÉTATE DE PLOMB SUR LA PURIFICATION DES LIQUIDES SUCRÉS

Nous indiquerons les erreurs qu'on peut commettre dans les analyses de produits sucrés, lorsqu'on opère le dosage du glucose total sur la matière normale, sans traitement par le sous-acétate de plomb.

Exemple.

Jus de cannes (parties supérieures) :

1° Densité du jus normal, 10.95.

2° Sucre trouvé au saccharimètre, directement, 8.25.

---

(1) Tenir compte du volume du précipité de chlorure de plomb (en moyenne, 1 centimètre cube).

3° Jus normal, traité par le sous-acétate de plomb et par l'acide, a fourni 8.7 de glucose total.

4° Dosage direct du glucose préexistant, 0.02 pour 100.

Il reste donc 8.68 de glucose, correspondant à 8.24 de sucre cristallisable.

5° Le jus normal, sans traitement par le sous-acétate de plomb, a fourni 1 pour 100 de glucose (ou substances réductrices).

6° Le dosage du glucose total, après l'inversion du jus normal (sans traitement par le sous-acétate de plomb), 10 centimètres cubes de jus + 1 gramme SO^3; HO 500 centimètres cubes, une heure au bain-marie.

Moyenne de deux essais	21.8
A déduire, glucose préexistant	1.0
Reste	20.8

correspondant à 19.76 de sucre cristallisable.

Le dosage par les liqueurs titrées avait donné 8.25.

7° Le poids de la substance sèche pour 100 centimètres cubes était de 23.71.

8° La quantité de cendres s'élevait à 1.22.

Il y avait donc dans ce jus :

1° Une énorme quantité de substances précipitables par le sous-acétate de plomb, non réductrices directement, mais transformables en glucose sous l'influence des acides, et sans action sur le saccharimètre.

2° Un certain poids de substance réductrice directement, mais précipitable par le sous-acétate de plomb.

Ces différences deviennent d'autant moins sensibles qu'on analyse des jus plus riches.

L'inversion est également nécessaire dans le cas où on analyse des mélasses commerciales et dans lesquelles on peut rencontrer des sucres réducteurs en petite quantité, mais déviant fortement à droite (probablement addition de sirop de fécule).

Exemple.

	Moyenne (trois essais).
Sucre cristallisable par l'essai direct	53.2
Sucre réducteur (correspondant à sucre)	5.3

Après l'action des acides, on a eu :

Sucre total	49.2
Sucre (correspondant au glucose) normal	5.3
Différence	43.9

Par l'inversion, on a trouvé 44 pour 100 de sucre cristallisable.

On calcule que le mélange des sucres réducteurs était de + 113, celui du sucre étant de 67°.18′ (à la lumière jaune).

Nous nous sommes assurés que le sirop de fécule ne changeait pas sensiblement de signes par l'inversion.

1° *Exemple :* 100 grammes de sirop de fécule dans HO = 500 centimètres cubes. Déviation, $^{930}/_{20}$.

2° Après inversion, on a eu $^{922}/_{20}$.

3° Solution de sucre cristallisable à 10.13 pour 100 + 20 pour 100 de sirop de fécule. On a eu déviation à droite $^{466}/_{20}$, correspondant à 17.38 pour 100 de sucre.

4° Après l'inversion de cette solution, on a trouvé 10.23 pour 100 de sucre et, en tenant compte de la légère différence observée entre les expériences 1 et 2, on arrive à calculer exactement 10.13 pour 100 de sucre.

FABRICATION DU BEURRE ARTIFICIEL

Par M. Henry A. Mott, Jr. E. M. Ph. D.

On a tenté depuis quelques années de fabriquer le beurre avec des substances autres que la crème. Dans cet article, je me propose de traiter simplement les procédés suggérés de temps à autre pour fabriquer le beurre du suif ou graisse animale, car le produit que l'on tire à présent de cette substance est aussi bon que la plupart des beurres, sinon l'égal des meilleurs produits de la crème.

En ce qui regarde la conservation, le beurre artificiel est sans nul doute meilleur.

Une courte histoire des différents brevets, obtenus pour la fabrication des produits remplaçant le beurre, ne sera pas déplacée.

HISTORIQUE

Je ne connais pas de brevet antérieur à celui obtenu par Mège en Angleterre, le 17 juillet 1869, qui ait quelque rapport sur ce sujet.

Je sais que William Palmer a fait breveter en Angleterre, en 1846, un procédé pour le traitement de la graisse ou des matières grasses provenant du bœuf, du mouton, du veau et de l'agneau.

Mais le produit obtenu, en suivant les instructions, ne ressemblait aucunement au beurre. Il était, en apparence, comme le saindoux, mais n'en avait ni l'odeur ni le goût, pour la simple raison qu'on les parfumait avec les feuilles du laurier.

Le brevet de Mège n'a été obtenu ici (États-Unis, A. A.) que le 30 décembre 1873.

Je passerai rapidement sur les différents brevets obtenus pour des procédés qui ont disparu depuis l'introduction du beurre de Mège.

Le premier procédé fut breveté, par H. W. Bradley, le 3 janvier 1871.

Il explique que son procédé est une nouvelle composition pour remplacer le saindoux, le beurre ou la crème pour les usages de la cuisine ou autre.

Le produit est composé de la graisse de bœuf ou de mouton (suif), des huiles végétales ou animales, du saindoux ou de la stéarine. Bradley prit un autre brevet, le 7 octobre 1871, qui avait pour objet un procédé pour la déodorisation et le raffinage de l'huile de la graisse de coton.

Peyrouse prit un brevet, le 2 novembre 1871, qui avait pour objet l'application des graisses fixes, particulièrement la graisse de bœuf, aux usages alimentaires et culinaires, de faire un produit qui tiendrait le milieu entre le beurre et le saindoux, qui aurait bonne apparence, bonne odeur et bon goût, et qui posséderait des qualités digestives bien supérieures au beurre ou au saindoux le plus frais.

Ce produit n'est qu'un mélange de la graisse de bœuf, de bicarbonate de soude, de chlorure de sodium et d'aluminium, et n'a du beurre que le nom.

Le procédé que j'examinerai après est celui breveté par Paraf, en avril 1873.

Celui-ci se rapproche beaucoup du vrai procédé pour la fabrication du beurre artificiel.

Le produit de Paraf fut connu sous le nom d'*oléo-margarine*. Pendant longtemps on considérait le beurre comme composé principalement d'oléine et de margarine, mais d'autres recherches ont démontré que la margarine est un mélange de palmitine et de stéarine. Paraf commença l'oléo-margarine *Manufacturing Company* dans cette ville dont l'objet était la fabrication de l'oléo-margarine.

Il est inutile ici d'examiner le procédé de Paraf, car il ressemble tout à fait à celui de Mège, qui doit être examiné en détail.

Il suffit de dire que le produit du procédé de Paraf ressemble beaucoup au beurre, de loin; mais, lorsqu'on l'examine au microscope, on s'aperçoit facilement qu'il y a une graisse qui diffère essentiellement de l'apparence du beurre; il n'en possède ni l'odeur ni le goût, et,

après quelque temps, la couleur, qui est plus ou moins rouge, s'en va, et il reprend l'odeur du suif, d'où il a été tiré.

Avant le brevet Mège, Joseph Brown prit un brevet, le 23 décembre 1873, pour purifier le suif, en ôter l'odeur et pour le rendre dur en toute saison.

Ce produit reste toujours du suif et ne mérite pas le nom de *beurre.*

Le procédé que nous allons examiner maintenant est celui de Mège, breveté, en Angleterre, le 17 juillet 1869, et aux États-Unis, le 30 octobre 1873, renouvelé le 12 mai 1874.

Ce nouveau brevet contient les principaux points des brevets pris par le même en Angleterre et ici; les deux brevets pris aux États-Unis appartiennent au *United States Dairy Company.* Ainsi, Mège a pris des brevets pour les deux opérations principales dans la fabrication du beurre et des graisses animales :

1° L'extraction de l'huile à une basse température;

2° La conversion de cette huile en beurre, en la battant avec du lait.

Il est nécessaire ici d'expliquer les différentes opérations du procédé Mège.

Après avoir séparé tout le sang de la graisse, on la lave dans l'eau à plusieurs reprises; on la hache dans une machine ordinaire et on la fond à la température la plus basse possible jamais au-dessus de 125° Fahrenheit (51° centigrades).

Le tout dans une cuve entourée d'eau.

La graisse fondue, en se séparant du tissu ou rebut, est reçue dans un bassin où elle devient solide; on la transfère à l'état solide dans des sacs de coton et on la soumet à une pression à la température de 80° Fahrenheit (27° centigrades).

L'huile qui en est exprimée est reçue dans des bidons et subit d'autres traitements, selon la qualité du produit que l'on veut livrer.

Le *United States Dairy Company* m'a employé pendant plusieurs mois à la fabrique de Brooklyn pour faire des expériences, afin de perfectionner le produit artificiel. Je fus convaincu que l'on ne pouvait produire de bon beurre qu'avec de l'huile fondue à une très-basse température au-dessous de 125° Fahrenheit (51° centigrades).

Lorsque l'huile ou le beurre sont fondus à une température plus élevée, au bout de quelques jours, ils ont un goût de suif.

Dans ces expériences, je cherchais un produit qui contenait des éléments que l'on trouve dans les meilleurs beurres.

La première découverte fut un procédé qui me mit à même de faire disparaître l'apparence grenue du beurre artificiel.

Après la pression, je pris à peu près 100 livres de l'huile exprimée et la mis dans une machine à beurre, avec 33 livres $^1/_3$ de lait et de 2 $^1/_2$ à 3 dz de la solution de rocou (*annatto*), mélangé avec $^1/_3$ ou $^3/_4$ oz. de bicarbonate de soude.

Après avoir bien agité ce mélange, on le soutirait dans une cuve où se trouvait de la glace pilée, que l'on agitait jusqu'à ce que l'on eût rempli la cuve.

L'huile ainsi solidifiée fut laissée pendant deux ou trois heures, et puis on renversait le tout sur une table inclinée pour permettre à l'eau (glace fondue) de s'écouler.

On salait le produit et on le mettait dans de petits tonneaux pour la vente.

Dans cet état, l'apparence grenue avait disparu et le rouge du rocou était neutralisé par la petite quantité de bicarbonate de soude, laissant un produit qui avait la vraie couleur du beurre. Je suis arrivé à la composition exacte après de nombreuses expériences. Quoique ce produit trouvât acheteur immédiatement, je trouvai qu'au bout de quelque temps il perdait l'odeur et le goût du beurre, ce qui provenait de l'action de la glace sur le lait. Le problème à résoudre fut d'introduire dans ce produit la vraie odeur et le vrai goût du beurre, sans en détruire l'état homogène, et ce problème, quoique très-difficile, fut trouvé après deux ou trois mois d'expériences et de recherches laborieuses.

Le procédé sera décrit un peu plus loin.

Il reste à examiner plusieurs autres brevets, dont l'objet est de fabriquer ou l'huile ou le beurre sans margarine, sur les brevets de Mège; ceci est impossible, car Mège a breveté l'extraction de l'huile à une basse température, et une basse température est absolument

nécessaire pour produire une huile douce qui puisse servir pour la fabrication du beurre, et sans contredit, comme il a été démontré par les nombreuses expériences du docteur Chandler et par moi-même, le 21 juillet 1874, un procédé pour séparer la stéarine de l'oléine fut breveté par Françis Kraft, qui accomplissent son objet en en fondant la graisse avec des produits chimiques à une température très-basse.

Wil.-E. Andrews prit un brevet, le 11 août 1874, pour la séparation de l'oléo-margarine et la stéarine de la graisse. Son procédé consiste en l'application de l'air séché, et à une température assez élevée, pour que la graisse qui se trouve dans des sacs sous une presse cause la séparation de l'huile et de la stéarine.

John Hobbs fit breveter, le 18 août 1874, un procédé pour des perfectionnements dans le traitement des matières grasses.

Le produit de ce brevet est un mélange de suif et de beurre, et est d'une qualité très-inférieure.

Un autre brevet, pour des perfectionnements dans le traitement des matières grasses et dans la fabrication du beurre artificiel, fut livré à William-L. Churchill et Jacob-L. Englehart.

Selon les instructions, la graisse est fondue dans une cuve d'une forme particulière, mais toujours à une basse température. L'huile est battue avec du petit lait, et on appelle le produit du *beurre*, mais il est grenu et il ressemble tout à fait à l'oléo-margarine de Paraf. George Blum Van Bruck, breveté, le 13 décembre 1874, pour des perfectionnements; il appelle le produit *oléo-palmitine*, et ce n'est pas du beurre.

William-E. Andrews, breveté, le 24 août 1875, pour un procédé qui ôtait l'apparence grenue, et qui donnait l'odeur et le goût du beurre, etc., et c'est le même procédé que j'avais découvert un an auparavant. Je ne dis pas que Andrews connaissait ma découverte, mais je le pense.

John P. Kinney, breveté, le 19 octobre 1875, pour perfectionnement dans la purification et pour la conservation des matières grasses. Le produit n'est pas du beurre.

William-E. Andrews a renouvelé son brevet du 11 août 1874, avec addition d'un procédé pour produire une huile qu'il appelle *élaïne*, prête à être changée en beurre.

C'est toujours à une basse température. Il prétend que la température doit être environ de 140° Fahrenheit, et que, plus elle est élevée, plus on produit d'huile.

Ceci est vrai, mais il aurait dû ajouter que l'huile est inférieure; 140° Fahrenheit sont déjà trop élevés, comme on l'a démontré par de nombreuses expériences.

Garret-Cosine, breveté, le 15 février 1876, pour des perfectionnements dans la fabrication du beurre artificiel.

Selon ce procédé, on fait deux produits que l'on appelle *beurre*, l'un pour l'hiver, l'autre pour l'été. Celui pour l'hiver, composé de l'oléine et de l'huile de noix ou de fruit, le tout battu avec du lait, et puis salé; celui pour l'été ressemble au produit de Paraf, et ne se vend pas.

On extrait l'huile à une basse température, comme dans le procédé décrit par Chevreul dans la *Chimie* de Brande.

Au deuxième volume, 6e édition, p. 1264, je trouve ceci : « La graisse doit être séparée du tissu cellulaire par une chaleur assez élevée pour la rendre liquide et pour crever les cellules, et avant qu'aucune putréfaction ait eu lieu. Pour faciliter l'opération, on doit la hacher en menus morceaux afin qu'elle reçoive la chaleur uniformément. » Brande dit encore, en parlant de la graisse de bœuf : « Elle fond à 100° Fahrenheit. »

Dans cet extrait de Brande, on ne dit pas que l'huile est douce et sans odeur; on ne dit pas non plus à quelle température la graisse coupée est fondue.

Cependant, ces deux points sont très-importants, car c'est impossible de fondre la graisse seulement coupée à une température de 125° Fahrenheit; pour la fondre à cette température, elle doit être écrasée. En outre, dans les expériences faites par le docteur Chandler et par moi-même, il est démontré que, pour obtenir une huile douce et sans odeur, il est nécessaire de fondre la graisse à la température la plus basse possible, jamais au-dessus de 123 ou 125° Fahrenheit.

On n'arrive à ce résultat qu'en réduisant la graisse à une masse.

L'huile produite au-dessus de 125° Fahrenheit aurait certainement une nuance de décomposition de la matière cellulaire. Ce fait est prouvé suffisamment par les procédés longs et élaborés qu'employaient les parfumeurs pour ôter toute odeur à l'huile animale avant la découverte de Mège.

En ce qui regarde la température de 100 degrés donnée par Brande, il est nécessaire de dire qu'il parle de la graisse déjà séparée du tissu cellulaire, car on ne peut pas la séparer au-dessous de 109° Fahrenheit (Walch), et même ceci dans des conditions exceptionnelles.

J'ai passé en revue la littérature au sujet des huiles et des matières grasses depuis l'année 1800, et je ne trouve nulle part un procédé pour extraire une huile inodore des matières grasses avant le procédé breveté par Mège.

C'est le premier brevet, et nul ne peut l'attaquer.

VRAI PROCÉDÉ POUR LA FABRICATION

La première chose et la principale dans la fabrication d'un produit, c'est la propreté.

Je commencerai donc par ce point, auquel il faut donner un soin particulier.

LAVAGE

En recevant la graisse à la fabrique, on la pèse et on la jette morceau par morceau dans des réservoirs contenant de l'eau tiède, en ayant soin de placer les morceaux couverts de sang dans un réservoir à part. Ces morceaux doivent être recouverts d'eau, et on les laisse reposer pendant une heure; quand on soutirera l'eau tiède, on lavera ces mêmes morceaux dans de l'eau froide et on les laissera reposer encore une heure; on changera l'eau et on les lavera à grande eau pour la dernière fois. La graisse alors sera prête pour la désagrégation.

DÉSAGRÉGATION

Elle consiste à hacher la viande dans une machine comme pour la viande à saucisse (*angl. meat hacher*). Pour ceci, on transporte la graisse dans un wagon à côté de la machine où on la coupe en morceaux d'environ 5 à 6 pouces carrés; morceau par morceau, on l'introduit dans la machine où elle est coupée en menus morceaux par les lames, et finalement passe à travers un tamis dans une cuve. Il faut avoir soin de ne pas forcer la graisse trop vite dans la machine, car les lames pourraient se briser, beaucoup de force étant nécessaire pour la désagrégation qui se fait par la vapeur.

FUSION DE LA GRAISSE

Pour fondre la graisse hachée, on la met dans le réservoir à cet effet, en ayant soin de ne pas introduire de l'eau dont elle s'est débarrassée dans la machine. On chauffe la graisse au moyen de l'eau qui entoure le réservoir jusqu'à 116° Fahrenheit quand on détourne la vapeur qui chauffe l'eau. L'eau étant plus chaude que la graisse fondue, la température de celle-ci monte jusqu'à environ 122 à 124° Fahrenheit quand la graisse se fond entièrement.

Pendant toute l'opération, il faut agiter continuellement la graisse pour que la température soit égale.

Le tissu de la graisse ou le rebut se sépare et tombe au fond aussitôt que l'opération et l'agitation sont finies, et une huile jaune et claire surnage, couverte par une écume blanchâtre contenant l'eau qui se trouvait dans la graisse.

Quand le rebut se trouve au fond, on ôte l'écume et on soutire l'huile dans des jarres ou des cuvettes en bois que l'on remplit jusqu'à 1 pouce du bord.

Ensuite, on les place en repos afin de favoriser la granulation.

Il faut avoir soin, en soutirant vers la fin, de ne pas prendre du rebut avec l'huile; il vau-

dra même mieux recevoir le fond de l'huile et le rebut dans une cuvette à part, et, après les avoir laissés refroidir, les refondre en les plaçant dans un des réservoirs au bain-marie avec l'eau chauffée à environ 125° Fahrenheit, afin de séparer toute la graisse possible.

Il arrive quelquefois que le rebut reste à la surface au lieu d'aller au fond. Dans ce cas, il faut agiter l'huile et le rebut ensemble pendant dix ou quinze minutes, et ensuite les laisser reposer. Si le rebut persiste à revenir à la surface, il faut répéter l'agitation, et, en cas de non-réussite, on met 1 ou 2 litres de sel sur le rebut, et, après l'avoir agité de nouveau, on le laisse reposer.

Une solution acide du principe actif de l'estomac d'un veau est recommandée par Mège pour coaguler le rebut; mais des expériences ont démontré que c'était inutile.

L'opération que nous venons de décrire occupe environ deux ou trois heures.

Il faut de douze à vingt-quatre heures pour la granulation de l'huile en repos, et la température de la chambre doit être environ de 70° Fahrenheit. On ne doit pas trop hâter cette opération qui est très-importante, autrement la stéarine de la graisse n'aura pas le temps de se cristalliser.

PRESSION

La cuve qui contient l'huile solidifiée (granulée-cristallisée), que nous appellerons *graisse raffinée*, est transportée dans la chambre où se trouve la graisse, qui doit avoir une température entre 85 et 90° Fahrenheit.

Cette graisse raffinée ne doit pas être si solide que l'on ne puisse pas la travailler facilement avec les doigts; si le contraire a lieu, il faudrait la laisser dans la dernière chambre jusqu'à ce qu'elle s'amollisse.

Quand elle est de la consistance voulue, on la place dans des toiles afin de former des paquets au moule, d'environ 8 pouces par 4 p, par 1 p $^1/_2$.

On place ces paquets sur des plaques de tôle couvertes de zinc (*galvanized iron plates*) sous la presse et à des distances égales.

Ces plaques sont superposées les unes sur les autres, jusqu'à ce que la presse soit entièrement remplie.

On fait agir la presse très-doucement d'abord, et on augmente la pression graduellement. Aussitôt que l'huile aura commencé à couler, on reçoit l'huile dans un sceau en fer-blanc qui, aussitôt rempli, sera remplacé par un autre.

On continue la pression tant qu'il y a de l'huile à la température de la chambre. Quand l'huile cesse de couler, on cesse la pression et on sort les plaques; on trouve alors des gâteaux blancs de stéarine en forme de briques, ayant 8 pouces par 5 p $\times$ $^1/_4$ p. En ôtant ces gâteaux des morceaux de toile, la stéarine est prête à être vendue.

Les morceaux de toile sont mis dans une cuve d'eau chaude jusqu'à ce que l'huile et la stéarine soient fondues. Quand on les lave dans une autre cuve, on les met dessécher.

L'huile et la stéarine de la première cuve sont solidifiées et vendues pour la fabrication du savon.

On transporte l'huile exprimée dans une chambre fraîche jusqu'à ce qu'elle ait atteint la température de 70° Fahrenheit, quand elle sera prête pour l'opération suivante : la conversion en beurre.

L'huile maintenant ayant une température propre de 70° Fahrenheit, est transportée à l'endroit qui contient les barattes.

On met 100 livres d'huile à la fois dans la baratte avec 15 à 20 livres de lait aigre; on ajoute 2 $^1/_2$ ou 3 oz. de rocou, dans lequel on a mis de $^1/_2$ à $^3/_4$ oz. de bicarbonate de soude, après quoi on l'agite dix à quinze minutes, jusquà ce que le lait, l'huile et la matière colorante soient bien mélangés; alors on soutire le mélange dans une cuve qui contient de la glace pilée.

Pendant ce temps, il faut continuer d'agiter le mélange avec la glace jusqu'à ce que la cuve soit remplie; on prend ensuite une autre cuve et l'on agit de même. Par ce simple procédé, on empêche entièrement la granulation.

L'huile solidifiée est laissée pendant deux ou trois heures en contact avec la glace dans la cuve, quand on la renverse sur une table inclinée, où on l'entasse pour permettre à la glace de fondre et de s'écraser. On prend maintenant l'huile solidifiée, que l'on écrase dans la main et que l'on introduit par quantités de 30 livres à la fois dans une baratte avec environ 20 ou 25 livres de petit lait déjà battu (*turned sour milk butter milk*), lait de beurre : on agite ce mélange pendant à peu près quinze minutes.

Le mélange aura pris un certain tant pour 100 du lait, aussi bien que l'odeur et le goût du beurre, qui étaient plus ou moins perdus par le lavage à la glace, et on a un beurre pur.

On ôte le beurre de la baratte et on le transporte à la table où, après l'avoir laissé égoutter pendant quelque temps, on met du sel : de $^3/_4$ à 1 oz. de sel par livre de beurre.

Après l'avoir travaillé pour exprimer le trop de lait, on le laisse encore quelque temps et on le serre dans des bidons en bois (petits tonneaux) prêt à être vendu. Ce beurre ne contient rien d'étranger au meilleur beurre. Voilà où tendaient toutes mes expériences.

Lorsqu'on le prépare de cette manière, on le vend facilement, et il se conserve beaucoup mieux que le beurre fait de la crème.

Les quantités de butyrine, caprine, etc., provenant du lait la dernière fois, sont minimes, trop minimes pour empêcher le beurre de devenir rance, et encore assez pour donner le goût et l'odeur tant appréciés par les amateurs.

J'ai envoyé un échantillon de beurre fait par ce procédé à l'honorable X.-A. Wellard, président du *New-York State Dergmenis Association*, que l'on considère comme une grande autorité pour tous les produits de la crème.

Il me dit dans une lettre à ce sujet :

« L'échantillon que vous m'avez envoyé est supérieur à tout ce que j'ai encore vu pour le goût, l'apparence et l'odeur. Je l'ai montré à plusieurs juges de beurre, qui ont tous été étonnés de sa perfection. Si vous pouvez produire une apparence cireuse (angl. *waxy*, comme la cire), je suis sûr que beaucoup se tromperaient. »

Ce témoignage vient d'un homme capable de juger, et corrobore tout ce que j'ai dit du produit.

A propos de l'apparence cireuse, le beurre l'acquiert au bout de quelque temps.

J'ai analysé plusieurs fois du beurre artificiel, et j'ai trouvé :

COMPOSITION DU BEURRE ARTIFICIEL

	BON ÉCHANTILLON	BON ÉCHANTILLON	ÉCHANTILLON MOYEN
Eau	12.13	11.88	19.68
Matières solides	87.87	88.12	80.32
	100.00	100.00	100.00
Oléine, Palmitine, Stéarine, Butyrine } Matières grasses	82.41	81.64	75.39
Caséine	0.63	0.86	0.91
Sel	4.83	5.62	4.02
Matières colorantes	Traces.	Traces.	Traces.
	87.87	88.12	80.32

Je trouve une analyse de beurre artificiel par le docteur Brown, que je compare, dans

la table suivante, avec la moyenne de mes deux premières analyses déjà données, et avec une analyse de beurre tirée de la crème :

	I — BEURRE ARTIFICIEL DU DOCTEUR BROWN	II — BEURRE ARTIFICIEL DU MOTT-IR	III — BEURRE FAIT DE LA CRÈME MOTT	IV — MÊME QUE III CALCULÉ JUSQU'A 5.225 DE SEL
Eau	11.25	12.005	12.29	11.827
Matières solides	88.75	87.995	87.71	88.173
	100.00	100.000	100.00	100.000
Oléine, Palmitine, Stéarine, Butyrine } Matières grasses	87.15	82.025	86.01	82.765
Caséine	0.57	0.745	0.19	0.183
Sel	1.03	5.225	1.51	5.225
Matières colorantes	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
	88.75	87.995	87.71	88.173

Si l'on compare les trois premières analyses de la table ci-dessus, on verra que la différence dans la proportion des matières grasses dans mon analyse et dans les autres vient d'une plus grande proportion de sel, comme on en sera convaincu en comparant le n° 3 avec le dernier, qui peut être augmentée ou diminuée, selon le goût et le besoin. La caséine existe en une proportion un peu plus élevée dans le beurre artificiel que dans l'autre, mais pas dans des proportions dépassant la moyenne.

J'ai soigneusement calculé la proportion des matières grasses, par rapport à leur point de fusion.

ANALYSES DES MATIÈRES GRASSES DU BEURRE CALCULÉ PARTIELLEMENT

	BEURRE NATUREL	BEURRE ARTIFICIEL
Palmitine ($C^{51}H^{98}O^6$)	20.33	22.32
Stéarine ($C^{57}H^{110}O^6$)	42.77	46.94
Oléine ($C^{57}H^{104}O^6$)	27.71	30.42
Butyrine ($C^{15}H^{26}O^6$), Caproïne ($C^{21}H^{38}O^6$), Caprine ($C^{33}H^{62}O^6$), Capryline ($C^{27}H^{62}O^6$)	9.19	0.32
	100.00	100.00

En comparant les proportions de ces deux analyses, on verra immédiatement que la différence vient de la quantité minime de butyrine dans le produit artificiel, et voilà pourquoi le beurre artificiel se conserve beaucoup mieux que l'autre.

Il y en a assez pour donner le goût et l'odeur du beurre, et pas assez pour le rendre rance, quand la butyrine se décompose en acide butyrique.

J'ai aussi calculé les parties constituantes individuelles dans la matière grasse de mon analyse de beurre naturel et mon analyse moyenne de beurre artificiel, et, en substituant le même, j'ai les résultats suivants :

ANALYSE COMPLÈTE DU BEURRE

	BEURRE NATUREL	BEURRE ARTIFICIEL
Eau	11.827	12.005
Matières solides	88.173	87.995
	100.000	100.000
Palmitine	16.826	18.307
Stéarine	35.399	38.502
Oléine	22.934	24.954
Butyrine, Caproïne, Caprine, Capryline	7.606	0.262
Caséine	0.183	0.745
Chlorure de sodium	5.225	5.225
Matières colorantes	.....	Traces.
	88.173	87.995

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 20 août. — Observations méridiennes des petites planètes pendant le deuxième trimestre de l'année 1877, communiquées par M. LE VERRIER.

— Observations à propos d'un récent travail de M. E.-F. HÉBERT, relatif à l'hiver exceptionnel de 1876-1877 ; par M. FAYE.

— Recherche de documents relatifs à l'expédition scientifique faite au Pérou, de 1735 à 1743 ; par M. DE LA GOURNERIE. — Après avoir détaillé les difficultés qu'il éprouve pour réunir des documents officiels sur cette expédition, et avoir remercié MM. Chasles, Dubrunfaut, Boutron et Feuillet de Conches, qui possèdent des collections importantes, d'avoir bien voulu lui confier des pièces pleines d'intérêt sur cette expédition. M. de la Gournerie fait en ces termes un appel au public : « L'expédition du Pérou est une gloire pour la France et pour l'Académie des sciences. Les difficultés sans nombre que nos compatriotes ont rencontrées, les souffrances qu'ils ont supportées, la fin tragique de plusieurs d'entre eux, donnent un intérêt tout particulier à l'histoire de leurs travaux.

De nombreuses pièces relatives à cette expédition ont passé dans les ventes publiques ; quelques-unes d'entre elles sont sorties de France. Je demande aux personnes qui les possèdent et qui auront connaissance de cette Note, de m'accorder les facilités nécessaires pour en faire prendre des copies. »

— Sur un exemple de réduction d'intégrales abéliennes aux fonctions elliptiques ; par M. A. CAYLEY.

— Propriétés communes aux tuyaux de conduite, aux canaux et aux rivières à régime uniforme (suite); par M. P. Boileau.

— La peste en 1877. Troisième recrudescence à Bagdad. Deux foyers d'origine en Perse. Note de M. J.-D. Tholozan.

Téhéran, 20 juin 1877.

« Après six mois environ d'assoupissement complet, la peste a reparu à Bagdad en février 1877. Sa marche ascensionnelle et véritablement épidémique ne date que du mois de mars, et, à la fin d'avril, on y comptait environ *cinquante* décès par jour. Au commencement de juin on n'en comptait plus que *deux*. L'épidémie de cette année a eu une durée plus courte que celle de 1876; la mortalité a été beaucoup moins élevée et la diffusion, hors de la capitale, presque nulle. Ainsi voilà quatre années successives que la peste se montre épidémique en Mésopotamie dans les mois d'avril et de mai. L'existence d'une endémo-épidémie de peste dans cette contrée est aujourd'hui un fait établi et bien palpable. La maladie a résisté à tous les essais de quarantaine locale et de désinfection. L'application infructueuse de ces moyens prophylactiques ne prouve pas leur inutilité : elle montre seulement que l'hygiène publique laisse beaucoup à désirer en Orient. Mais, d'un autre côté, il faut bien reconnaître que la peste, comme le choléra, la diphtérie, la fièvre typhoïde, peut prendre, à certaines époques et dans certains milieux, un développement épidémique dont la science actuelle n'a pas encore pu déterminer les causes réelles et dont nous ne pouvons arrêter la progression ascendante ni hâter le déclin.

Si le mode d'extension et de propagation de la peste par contagion doit être admis quand des faits positifs sont cités à son appui, il faut, d'un autre côté, avoir toujours en vue que cette extension n'est pas un fait nécessaire, même quand les circonstances paraissent devoir la favoriser. Les maladies pandémiques restent quelquefois confinées à certaines localités : elles n'en sortent que dans des circonstances difficiles à préciser.

A côté de la propagation par contagion, à laquelle je viens de faire allusion, il faut aussi admettre les cas dans lesquels, en dehors de toute importation possible, de nouveaux foyers originels se développent a grande distance et tout à fait indépendamment des premiers. Si la contagion du typhus bubonique est un fait incontestable, son éclosion spontanée est aussi aujourd'hui nettement établie par les faits dont j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie en 1874 (1). Je viens maintenant apporter quelques nouvelles données à ce sujet.

Au premiers tiers de la route de Téhéran à Méched, se trouve la ville de Charoud, à 25 lieues de l'angle sud-est de la mer Caspienne, à 1000 mètres d'altitude environ, dans un climat froid l'hiver, tempéré l'été, dans une vallée large, belle et sans marécages. A 4 lieues au sud de cette ville, dans la plaine, se trouvent les petits villages de Djaférabad et de Dézedje, distants de 1 kilomètre l'un de l'autre. Là, une maladie tout à fait extraordinaire pour les habitants fit apparition au mois de décembre 1876. Des gonflements inflammatoires se montraient aux aines, aux aisselles et derrière l'oreille. Ils s'accompagnaient d'une fièvre intense avec céphalalgie et troubles de l'intelligence. La mort survenait du deuxième au quatrième jour. Ces tumeurs se montrèrent de préférence sur les femmes fortes et sanguines. Sur deux cents personnes environ qui habitent ces deux villages, il y eut quatorze cas de fièvre bubonique et huit décès. Cette maladie dura environ un mois et disparut ensuite à la fin de janvier. Il est à remarquer que personne, dans ces localités, n'a fait le pèlerinage de la Mésopotamie depuis plus de deux ans. Ces villages ne sont pas non plus sur le passage des pèlerins ni des caravanes; ils sont éloignés de 3 kilomètres de la route de Méched et ne servent jamais de lieu d'étape aux voyageurs ni aux muletiers.

Toutes les recherches ont été infructueuses, à Rècht comme à Charoud, pour trouver une relation quelconque entre cette peste, que je crois d'origine persane, et celle de la Mésopotamie, qui est évidemment d'origine turque. Les premiers cas de peste à Rècht datent d'une époque où la maladie s'était à peine développée à Bagdad. De plus, il n'est pas arrivé à Rècht de pèlerins ni de caravanes de la Mésopotamie.

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXIX, p. 1351.

Il faut donc admettre qu'il y a eu, en Perse, au commencement de 1877, deux foyers d'origine de peste bubonique, l'un presque insignifiant et éteint sur place, l'autre étendu à une ville de vingt mille habitants, et menaçant en ce moment d'envahir le Guilan tout entier et peut-être d'autres parties du royaume. »

— Résultats obtenus par l'application du sulfure de carbone aux vignes attaquées par le phylloxera; par M. Alliès.

— M. J. Doublet, M. W. Jaffeux, adressent diverses communications relatives au phylloxera. Rien de plus au *Compte-rendu* sur ces communications.

— La Commission départementale de la Charente-Inférieure transmet un Bulletin relatif à l'emploi des sulfocarbonates et du sulfure de carbone, pour la destruction du phylloxera.

— Découverte d'une nouvelle planète par M. Walson. Dépêche télégraphique de M. Joseph Henry, qui annonce cette découverte faite le 8 août. « Planète découverte par Watson, Ann-Arbor. »

— Découverte de deux satellites de Mars; par M. Hall, à Washington. Dépêche télégraphique de M. Joseph Henry, communiquée par M. Le Verrier.

Washington, 19 août, 4 heures soir.

Deux satellites de Mars ont été découverts par M. Hall, à Washington. Le premier, élongation ouest; 18 août, 11 heures, temps moyen de Washington; distance, 80 secondes; période, 30 heures. Distance du second : 50 secondes.

— Sur un système stellaire en mouvement propre rapide; par M. C. Flammarion.

— Sur les caractères des flammes chargées de poussière saline. Note de M. Gouy, transmise par M. Desains. — Cette Note a de l'importance; à la suite d'un grand nombre d'expériences où l'auteur passe plusieurs sels en revue, il insiste surtout sur la décomposition que ces sels subissent sous l'influence de la température de la flamme et sur les caractères électroscopiques qui en résultent. Il se présente tel cas ou les caractères distinctifs de certains sels se trouvent entièrement annulés.

— Recherches sur les chromates. Note de M. A. Étard; présentée par M. Cahours.

— De l'anémie et de la congestion cérébrales provoquées mécaniquement chez les animaux, par l'attitude ou par un mouvement gyratoire. Note de M. A. Salathé, présentée par M. Claude Bernard.

— Sur la coloration des éléments optiques, chez la *Locusta viridissima;* par M. J. Chatin.

— Phénomènes qui accompagnent la métamorphose chez la libellule déprimée. Mémoire de M. Jousset de Bellesme, présenté par M. E. Blanchard.

— Observations des étoiles filantes du mois d'août; par M. Chapelas. — Cette année, le nombre horaire moyen, ramené à minuit, par un ciel serein, n'a été que *de* 25 *étoiles* $\frac{6}{10}$ *d'étoile*, ce qui constitue l'apparition d'août la plus faible que l'on ait observée depuis 1837.

Comme toujours, la direction générale a été nord-est est-nord-est; le point de radiation principal était situé vers Persée et Cassiopée.

En résumé, le phénomène a été peu brillant. Quelques belles étoiles avec traînées; mais surtout beaucoup d'étoiles de quatrième et cinquième grandeurs.

— De la chaleur que peut dégager le mouvement des météorites à travers l'atmosphère. Note de M. G. Govi, présentée par M. Faye.

— Les calcaires dévoniens supérieurs du nord de la France. Note de M. Gosselet.

— Sur la bascule physiologique et ses applications; par M. L. Grandeau.

— M. E. Gosselin soumet au jugement de l'Académie un *densimètre*, permettant d'obtenir, par une simple lecture, la valeur approximative du poids spécifique d'un corps solide.

Séance du 27 août. — Note sur un catalogue des étoiles de longitude et de culmination lunaire de M. Loevy; par M. Faye.

— Deux lois générales des courbes géométriques d'ordre et de classe *m* et *n*; par M. Chasles. — Six pages de *m*. *n*.

— Sur le rapport qui doit exister entre le diamètre des noyaux de fer des électro-aimants et l'épaisseur de leur hélice magnétisante. Note de M. Th. Du Moncel.

— Sur un exemple de réduction d'intégrales abéliennes aux fonctions elliptiques (suite); par M. A. Cayley.

— Observation des planètes (173) et (174), et remarques relatives à la découverte de cette dernière planète. Lettre de M. Stephan à M. le Secrétaire perpétuel.

— Carte géographique provisoire de la planète Mars. Note de M. C. Flammarion.

— Observations relatives à une Note récente de M. Du Moncel, sur les meilleures conditions d'emploi des galvanomètres; par M. J. Raynaud, et réponse de M. Du Moncel à cette réclamation.

— Réponse à une communication récente de M. Angot sur l'évaporation dans la région des chotts algériens. Note de M. Roudaire, présentée par M. Yvon-Villarceau.

— Sur la terminaison des nerfs dans l'appareil électrique de la torpille; par M. Ch. Rouget.

— Variations de la température pendant l'éclipse totale de lune du 24 août 1877; par M. Ad. Bérigny.

— Remarque de M. Faye à l'occasion de la communication de M. Bérigny.

Séance du 3 septembre. — M. Yvon-Villarceau fait hommage à l'Académie d'un exemplaire de l'ouvrage intitulé : *Nouvelle navigation astronomique*, qu'il vient de publier en collaboration avec M. de Magnac.

Après l'exposé du plan de l'ouvrage et avoir fait allusion aux discussions dont ce livre a été l'objet dernièrement, M. Yvon-Villarceau termine par des remercîments sincères à son éditeur, M. Gauthier-Villars, pour les soins intelligents qu'il a apportés à la composition et à l'impression du nouveau traité de navigation.

— Mémoire sur les combinaisons du chlorhydrate d'ammoniaque avec les chlorures de potassium et de sodium; par M. E. Chevreul.

— Considérations sur l'interprétation qu'on doit donner aux conditions de maxima relatives aux calculs des forces électro-magnétiques; par M. Th. Du Moncel.

— Sur la découverte d'une plante terrestre dans la partie moyenne du terrain silurien par M. G. de Saporta.

— Recherches sur l'acide phosphorique des terres arables; par MM. B. Corenwinder et G. Contamine. — « Dans notre Mémoire nous insistons sur les conclusions suivantes :

Il n'est pas douteux que les phosphates disséminés dans la terre arable ne sont pas au même degré solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique. Leur capacité, à cet égard, doit dépendre de leur état moléculaire et de la source d'où ils proviennent. Les phosphates qui préexistent dans les engrais liquides sont probablement plus attaquables que d'autres. Le sujet nécessitera, de notre part, de nouvelles recherches. Nous nous proposons de les poursuivre en opérant sur des sols de différentes constitutions et en tenant compte des engrais, des amendements qu'on leur aura appliqués.

— Sur l'invariabilité des grands axes des orbites planétaires. Mémoire de M. S.-C. Haretu.

— Sur un insecte destructeur du phylloxera. Lettre de M. L. Laliman à M. le Secrétaire perpétuel. — « J'ai l'honneur d'adresser à l'Académie un spécimen d'un ver ou larve que l'on pourrait nommer le cannibale du *phylloxera vastatrix;* il engloutit cet aphidien dans de telles proportions, qu'en dix minutes j'en ai vu disparaître quatre-vingt-quinze.

Je l'ai trouvé parfois dans les interstices des galles des feuilles de vigne, et d'autres fois logé dans le tissu de ces galles.

Je désire que cet insecte soit examiné et classé par M. Balbiani ou par quelque entomologiste. »

— Le fait observé par M. Laliman, écrit M. Balbiani, si intéressant qu'il soit, parce qu'il concerne l'ennemi redoutable de nos vignes, est une larve de diptère appartenant au genre *syrphus* ou à un genre voisin; mais, pour la caractériser spécifiquement, il serait essentiel de connaître l'insecte parfait. Les larves de syrphus sont toutes aphidiphages; leurs mœurs

ont été admirablement étudiées par Réaumur, qui les désignait sous le nom de *vers mangeurs de pucerons.*

D'après ces traits de mœurs des larves de syrphes, il ne doit donc pas paraître extraordinaire qu'elles se soient attaquées au phylloxera, mais l'observation de M. Laliman ne constitue qu'un fait isolé jusqu'ici, peut être même accidentel ou local, et il serait, ce me semble, prématuré d'en conclure que l'on a réellement trouvé le *cannibale du phylloxera.* Quoi qu'il en soit, on ne peut qu'encourager l'auteur à continuer ses observations.

— Invasion du phylloxera dans les vignobles des environs de Vendôme; par M. Ed. Prillieux. — « Je viens de reconnaître, avec une entière certitude, que l'insecte est installé depuis plusieurs années déjà, dans divers vignobles des environs de Vendôme. Dès aujourd'hui, certaines vignes ont été réduites à un tel état de dépérissement, que les cultivateurs se décident à les arracher. »

— MM. L. Possoz, A. Biardot et P. Lecuyer, soumettent au jugement de l'Académie un procédé pour la conservation des végétaux avec leur couleur verte.

— M. le Secrétaire perpétuel signale à l'Académie une lettre imprimée de M. J. Roggers, adressée de l'Observatoire naval de Washington, le 21 août 1877, et annonçant la découverte de deux satellites de Mars. Cette lettre contient les observations de satellites, les 11, 16, 17, 18, 19 et 20 août.

— Satellite de Mars observé à l'Observatoire de Paris; par MM. Paul Henry et Prosper Henry.

« M. Le Verrier, qui considère la découverte de deux satellites de Mars comme une des plus importantes observations de l'astronomie moderne, a prié M. Fizeau d'annoncer à l'Académie que MM. Paul et Prosper Henry ont pu vérifier à l'Observatoire de Paris, avec l'équatorial de $0^m.25$ de diamètre, l'existence du premier de ces satellites, qui est très-faible et qui a été rendu visible en prenant soin de cacher la planète elle-même par un écran.

Observation de l'un des satellites de Mars, faite à l'équatorial ouest du jardin de l'Observatoire de Paris, par MM. Henry.

Date.	Heure de l'observation.	Angle de position.	Distance à ♂.	Nombre de comp.
1877, août 27......	$12^h.9^m$. t. m.	249°.56′	8″.2	16

Voir, pour plus de détails, la Revue de M. Radau, p. 1057.

— Nouveau système stellaire en mouvement propre rapide; par M. C. Flammarion.

— Sur le régime des vents dans la région des chotts algériens; par M. A. Angot.

— Sur un mode de transmission de la maladie de l'ergot; par M. J. Duplessis.

— Étude de quelques dérivés de l'éthylvinyle; par M. Milan Névolé. Note présentée par M. Wurtz. — L'ensemble des faits présentés dans ce Mémoire confirme la supposition, faite depuis longtemps, que la structure du butylène (éthylvinyle) provenant de l'action du zinc-éthyle sur le bromure de vinyle est bien $CH^3 - CH^2 - CH = CH^2$.

Séance du 10 septembre. — Critique expérimentale sur le mécanisme de la formation du sucre dans le foie; par M. Cl. Bernard. — Dans un Mémoire lu devant cette Académie, il y a vingt-deux ans, j'ai fait connaître le mécanisme de la formation de la matière sucrée que j'avais découverte dans le foie. J'ai montré que le sucre hépatique, au lieu de se produire directement par le dédoublement des matières albuminoïdes du sang, comme l'avaient supposé Lehmann et Frerichs, dérive, au contraire, d'une substance amylacée qui prend naissance dans le tissu du foie d'une manière constante et indépendamment de la nature de l'alimentation.

J'ai établi, en outre, que la matière amylacée hépatique, à laquelle j'ai donné le nom de *glycogène,* se transforme dans le foie en dextrine et en glycose sous l'influence d'un ferment diastasique, absolument comme cela se voit dans certaines parties des végétaux et en particulier dans une graine en germination.

Ainsi se trouvaient démontrées, pour la première fois, la formation du sucre dans les animaux et l'identité du mécanisme de ce phénomène dans les deux règnes.

Depuis ce temps, un nombre considérable de travaux, tous confirmatifs, ont été publiés sur cette question, et il n'y a rien à changer aux premiers résultats que je fis connaître en 1855. Aussi me bornerai-je dans cette Note à revenir sur quelques détails relatifs à la préparation de la matière glycogène et du ferment diastasique du foie.

I. — Matière glycogène du foie

Le premier procédé que j'ai donné pour préparer la matière glycogène hépatique est très-simple.

Il consiste à jeter dans de l'eau bouillante le foie coupé en morceaux d'un animal en digestion et bien nourri, quelle que soit d'ailleurs la nature de ses aliments. Le tissu hépatique, crispé par l'eau bouillante, est broyé et cuit de nouveau pendant quelques instants; après quoi on le soumet à la presse pour obtenir une dissolution opaline légèrement jaunâtre, renfermant du sucre, du glycogène, des matières albuminoïdes et biliaires. A l'aide d'une petite quantité de noir animal lavé, ajoutée au liquide chaud, on obtient les matières colorantes biliaires, ainsi que la plus grande quantité des substances albuminoïdes. On jette sur un filtre et il passe un liquide blanchâtre lactescent, qui ne renferme plus que le glycogène à peu près pur avec le sucre hépatique.

Pour séparer le glycogène du sucre, on ajoute au liquide environ les deux tiers de son volume d'alcool à 40 degrés, et la matière glycogène se précipite en flocons blancs, le sucre restant en dissolution dans le liquide alcoolique affaibli. Cette matière glycogène, recueillie sur un filtre, lavée à plusieurs reprises avec l'alcool et ensuite desséchée à l'étuve, est blanche et se présente sous une forme pulvérulente.

Cette matière finement granuleuse est ce que j'appelle la matière glycogène, elle possède tous les caractères physiques et chimiques de l'amidon.

II. — Ferment diastasique du foie

Le foie à l'état physiologique contient trois choses qu'il s'agit ici d'isoler : le sucre, le glycogène et le ferment.

Rien n'est plus facile que de séparer le sucre à l'aide de l'alcool ou de l'eau, pour laisser ensuite le glycogène et le ferment réagir l'un sur l'autre. Je n'ai à ce sujet qu'à renvoyer à mes Mémoires de 1855. Mais le ferment et le glycogène sont très-difficiles à séparer l'un de l'autre, parce qu'ils sont solubles et précipitables par les mêmes agents. Cependant on y parvient et voici comment je procède.

Extraction du ferment diastasique du foie. — On prend le foie d'un chien en digestion, mais qui ne soit pas trop chargé de glycogène (pour cela on peut faire préalablement jeûner l'animal pendant les deux ou trois jours précédents). On lave le foie par un courant d'eau introduit par la veine-porte jusqu'à ce qu'il ne reste plus ni sucre ni glycogène dans le tissu hépatique. Le ferment, qui est toujours en excès, se trouve alors seul et l'on peut l'extraire à l'aide des moyens généralement mis en usage pour la séparation des ferments solubles. Je préfère la glycérine qui est ici le moyen le plus commode.

Le foie ayant été lavé comme il a été dit, on le broie bien dans une petite machine à hacher la viande crue, puis on délaye la bouillie hépatique avec quatre ou cinq fois son poids de glycérine pure; on laisse macérer pendant deux ou trois jours et l'on filtre. Le liquide qui passe plus ou moins lentement contient le ferment hépatique dissous dans la glycérine et rendu par cela même inaltérable. En effet, la glycérine pure empêche le ferment d'agir et de s'altérer; mais, dès qu'on l'étend d'eau, le ferment reprend et manifeste son activité spéciale de transformer la solution d'empois d'amidon ou de glycogène en dextrine et en sucre.

Si maintenant on veut isoler et extraire de la glycérine le ferment hépatique, rien n'est plus facile. Il suffit de le précipiter de sa solution glycérinée par l'alcool, de le recueillir sur un filtre et de le purifier par une nouvelle dissolution et une nouvelle précipitation.

Le procédé pour préparer la diastase du foie étant ainsi fixé, j'ai voulu comparer l'action de cette diastase à celle de l'orge obtenue de la même manière, en faisant une infusion d'orge

broyée dans de la glycérine pure. J'ai pu constater qu'il y a identité complète entre l'activité des deux diastases. En ajoutant à chacune d'elles une certaine quantité d'une solution d'empois d'amidon ou de glycogène, on voit la transformation sucrée s'opérer en quelques instants et le liquide acquérir la propriété de réduire les sels de cuivre dissous dans la soude ou la potasse qu'il ne possédait pas auparavant.

Ainsi se trouve complétée l'identité du mécanisme de la formation du sucre dans les animaux et les végétaux, puisque nous avons vu non-seulement le glycogène être identique à l'amidon, mais la diastase de la graine être encore identique à la diastase du foie.

Il existe sans doute un grand nombre de mécanismes à l'aide desquels les divers sucres peuvent se produire dans les animaux et dans les végétaux, et nous ne les connaissons certainement pas encore tous. Il règne également une grande obscurité sur le rôle qu'ont à remplir les matières amylacées dans l'organisme animal et végétal. Les matières amylacées (amidon ou glycogène) sont certainement destinées dans les deux règnes à faire du sucre; mais, à raison de leur grande diffusion dans les organes et des divers tissus, il est probable qu'elles ont aussi d'autres usages à remplir, et que, chez les animaux comme chez les végétaux, elles concourent plus ou moins directement à la formation de certains tissus. L'origine des ferments et le mécanisme de leur production, suivant les diverses conditions physiologiques, sont également des questions qui appellent les investigations des expérimentateurs.

Aujourd'hui je ne veux appeler l'attention que sur un seul point.

Le mécanisme sans doute le plus général de la formation du sucre par l'amidon, chez les animaux et les végétaux, est constitué en réalité par deux mécanismes corrélatifs :

1° Mécanisme de la formation de la matière amylacée (amidon ou glycogène);

2° Mécanisme de la formation du sucre (glycose).

De ces deux mécanismes celui de la formation du sucre à l'aide de l'amidon nous est parfaitement connu, et nous constatons dans ce phénomène, ainsi que je viens de le démontrer, le plus parfait parallélisme entre le règne animal et le règne végétal.

Le mécanisme de la formation de la matière amylacée nous est, au contraire, complétement inconnu chez les végétaux aussi bien que chez les animaux, et c'est le problème qui s'impose actuellement aux investigations des chimistes et des physiologistes. En poursuivant cette étude, trouverons-nous entre les animaux et les végétaux le même parallélisme que nous avons constaté pour le mécanisme de la production du sucre? Les théories et les hypothèses ne suffisent pas pour juger la question, il faut des faits positifs et des expériences décisives. J'ai, de mon côté, entrepris depuis longtemps des recherches sur le mécanisme de la formation du glycogène chez les animaux. J'ai fait à ce sujet des expériences dont j'espère bientôt avoir l'honneur d'entretenir l'Académie.

— Réflexions sur la formation de l'amidon et de la cellulose à l'occasion de la communication précédente de M. C. Bernard; par M. A. Trécul. — Je ne sais pas bien ce que notre confrère entend par *mécanisme de la formation de l'amidon;* mais si par là il veut exprimer les différentes phases de la production des grains d'amidon, il me semble que ces phénomènes sont bien connus dans les végétaux. Pour ma part, dans un Mémoire qui renferme un nombre considérable d'observations, après avoir fait soigneusement l'historique de la question (1), je traite : 1° de l'origine des grains d'amidon; 2° de leur structure; 3° de leur accroissement, qui comprend la formation des couches, l'épaississement de celles-ci et leur multiplication par dédoublement; 4° de la formation des grains composés; 5° de celle des grains multiples; 6° du volume des grains chez de nombreux végétaux; 7° de la résorption de ces grains pendant la végétation.

L'amidon proprement dit naît ou dans le plasma périphérique des cellules, ou dans celui qui est réparti dans la cavité utriculaire, ou autour du nucléus; l'amidon naît aussi à l'intérieur de ce dernier et dans d'autres vésicules chromulifères ou incolores, etc. — Suit tout un

---

(1) *Ann. sc. nat.*, 1858, 4e série, t. X, p. 205 et suiv.

cours que M. Trécul fait à son célèbre confrère qui ne paraît avoir aucune idée de ses nombreux travaux.

— Des variations de la pression atmosphérique à différentes altitudes, constatées à l'Observatoire du Puy-de-Dôme pendant les bourrasques de l'hiver de 1876-1877. Note de M. Alluard.

— Procédés de conservation de la chair des poissons. Note de M. R. M. d'Amélio. — Pour conserver des poissons dans leur état naturel, sans avoir recours à l'embaumement, j'ai reconnu qu'il suffit d'opérer comme il suit :

1° La chair, soit crue, soit bouillie, et coupée en tranches si l'on veut obtenir un résultat plus prompt, est plongée dans un bain formé d'eau ordinaire et d'acide citrique en quantité suffisante pour la rendre fortement acide. Après deux ou trois heures, on retire la pièce, et on la soumet à une chaleur artificielle modérée, ou bien encore on la laisse exposée à l'air libre jusqu'à ce qu'elle soit sèche. Avec la chaleur artificielle, il ne faut guère plus d'une heure; à l'air libre, cinq ou six jours. Elle peut ensuite se conserver pendant des années en un lieu quelconque. Pour lui rendre sa flexibilité, il suffit de la laisser trois ou quatre jours dans l'eau fraîche. Toutefois, lorsqu'elle a été préparée depuis longtemps, elle acquiert une dureté égale à celle du bois, et les parties grasses ont une odeur de suif.

On peut préparer de même des poissons après leur avoir enlevé les intestins.

2° J'espère arriver à des résultas encore meilleurs par le procédé suivant : on laisserait un jour ou deux, selon la grandeur de la pièce, la chair à conserver dans un bain de silicate de potasse et de glycérine, en quantités égales et bien mêlées; on laverait ensuite à l'eau fraîche et l'on ferait sécher lentement. Par ce second procédé, je suis parvenu à conserver la couleur et les yeux des poissons.

— Sur la présence du phylloxera dans le département de Loir-et-Cher; par M. J. Duplessis.

— Sur les causes qui ont amené l'invasion du phylloxera dans le Vendômois; par M. Ed. Prillieux.

— Sur les effets des sulfo-carbonates. Lettre de M. J. Maistre à M. Dumas. — Aujourd'hui je suis persuadé que le sulfo-carbonate de potassium, employé seul, mais surtout avec de l'eau, donne d'excellents résultats. Il ne faudrait pas croire cependant que les insecticides peuvent, à eux seuls, empêcher la vigne d'être malade. Pour combattre la maladie et pour permettre à la vigne de donner de belles récoltes, il faut faire des labours plus profonds, employer du fumier et disposer le sol à recevoir une plus forte proportion d'eau, et enfin employer du sulfo-carbonate.

— M. Faye appelle l'attention de l'Académie sur l'intérêt que présentent les résultats fournis par les deux observations des satellites de Mars à l'observatoire de Washington, et transmis par l'amiral J. Rodgers.

— Observations tendant à faire admettre l'existence d'un anneau d'astéroïdes autour de la planète Mars. Lettre de M. Ch. Lamey à M. le président.

— Découverte d'une nouvelle petite planète par M. Watson. Dépêche de M. Joseph Henry communiquée par M. Leverrier.

— Théorie des petits mouvements d'un point pesant sur une surface fixe décrite autour d'un axe de révolution vertical; par M. J. Boussinesq.

— Sur les locomotives, système Compound. Note de M. A. Mallet, présentée par M. Trescat.

— Chaleur spécifique et chaleur de fusion du platine; par M. J. Violle. — La chaleur spécifique du platine a été mesurée à 100, 800, 1000 et 1200 degrés, sur du métal bien pur, dû à l'obligeance de M. H. Sainte-Claire Deville. La chaleur spécifique moyenne entre 0 et 100 degrés, déterminée avec l'appareil de M. Regnault, a été trouvée 0,323 degrés. Pour les autres températures, l'auteur décrit le procédé qu'il a employé et donne les résultats obtenus. La chaleur spécifique moyenne qu'il a reconnue pour le platine entre 0 et 784 a été de 0,0365, et pour la température entre 0 et 1000 degrés de 0,0377. Enfin, pour la température entre 0 et 1177 degrés de 0,0388.

L'auteur en résume la formule suivante qui peut être considérée comme donnant la chaleur spécifique moyenne du platine entre zéro et t degrés jusqu'à 1200 degrés :

$$C_0^t \; Co = 0{,}0317 + 0{,}000006t$$

Dans une autre série de faits, l'auteur en déduit ensuite la température de fusion du platine par

$$T = 1779 \text{ degrés};$$

Le point de fusion de l'argent déterminé au cours de ces recherches a été trouvé de 954 degrés, température bien voisine de celle qui a été donnée per M. Ed. Becquerel. D'autres points de fusion (or, cuivre et fer) seront prochainement mesurés.

— Note sur le pouvoir inducteur spécifique; par M. V. Neyreneuf.

— Sur la nitrosoguanidine; par M. Jousselin.

— Sur les moyens qui ont dû être employés par les anciens pour le transport des grandes pierres celtiques ou gauloises. Note de M. E. Robert.

NOTES SUR LA PARFUMERIE

Par W. Saunders, London, Ontario.

L'art de composer les parfums est très-ancien ; il a été pratiqué par les premiers Egyptiens et par d'autres nations orientales qui faisaient un fréquent usage des matières odoriférantes. Dans la Bible, Moïse dit qu'il a reçu l'ordre de prendre des épices agréables : stacte (espèce de myrrhe), onyx, galbanum et pur encens, et d'en préparer un parfum sacré d'après les méthodes employées par l'apothicaire pour le brûler en l'honneur du Très-Haut. On lit aussi dans les *Proverbes* que les Epicuriens se livraient à l'emploi luxueux de parfums d'un prix élevé. Les Grecs et les Romains se servaient également de parfums pour leur usage personnel et dans leurs fêtes; ils ornaient aussi leurs autels de fleurs à l'occasion des sacrifices qu'ils offraient aux dieux. Ces composés odoriférants étaient demandés pour les théâtres et autres lieux de réunion où s'accumulaient des assemblées nombreuses, dans le but de corriger les inconvénients d'une atmosphère viciée.

Quant à la mention fréquente de parfums sous forme d'oingnement (onguent), il paraîtrait que le pouvoir qu'ont les matières grasses de dissoudre au contact les principes odorants des fleurs, est une découverte qui peut être rangée parmi les plus anciennes de la parfumerie. Plus tard vinrent les eaux de senteur, et ces articles de luxe, malgré leur prix très-élevé, étaient d'un usage considérable. Il y eut un moment où les hommes graves protestèrent contre cet abus extravagant, et où les philosophes condamnèrent énergiquement les parfums. « C'est la même odeur », dit Socrate, dans un aristocrate et dans un esclave lorsqu'ils sont tous les deux parfumés »; et, suivant son opinion, les seules odeurs à rechercher étaient celles qui se dégagent de travaux honorables, et « le parfum de véritable distinction ». Mais, en dépit de ces protestations, les gens riches suivaient avec persistance leurs goûts pervers, oignaient leurs corps, pommadaient leurs chevelures, et se baignaient dans des eaux parfumées, comme si les personnages sensés n'avaient jamais élevé la voix.

A des temps postérieurs, avec le progrès de la civilisation, l'usage des parfums s'étendit graduellement aux autres nations, et se généralisa à travers le monde civilisé. Dans certains pays, on s'opposa avec vigueur, quelque temps, à l'introduction de toutes ces préparations. En Angleterre, on pensa sérieusement à en faire le sujet d'une répression législative, et, en 1770, le Parlement anglais fut saisi du projet de loi suivant : « Toute femme, d'un âge, d'un rang, d'une profession ou d'une qualité quelconques, qu'elle soit vierge, mariée ou veuve, qui, du jour de la promulgation de la loi, et dans la suite, trompera, séduira et entraînera au mariage tout sujet de Sa Majesté à l'aide de parfums, peintures, eaux de toilette, cosmétiques, dents artificielles, faux cheveux, corsets en fer, bouffantes, souliers à talons hauts, fausses hanches, encourra la pénalité de la loi en vigueur contre le sortilége et agissements analogues, et son mariage, après constatation, sera déclaré nul et sans effet. »

Dans les grandes villes, la fabrication et le commerce de la parfumerie constituent le plus souvent des professions à part, et ne sont plus, comme autrefois, du domaine de la pharmacie. Certaines personnes, peut-être, ne professent pas une grande estime pour la fabrication des parfums, et pensent qu'elle serait bien mieux entre les mains du coiffeur ou du charlatan, et que le pharmacien doit consacrer exclusivement son temps aux devoirs plus importants de préparer des remèdes, purs et simples, et de satisfaire aux ordonnances des médecins et aux besoins de l'humanité souffrante. Certes, c'est là la fonction la plus légitime et la plus digne du pharmacien, et elle doit toujours être regardée comme la plus importante, mais le pharmacien a souvent des heures de loisir où il peut se procurer les jouissances qui se rattachent à la composition et à l'assemblage des odeurs, et développer en même temps une branche profitable et honorée de son état.

L'étude et la manipulation des parfums ont de grands avantages pour le pharmacien. Le nez est un organe dont on ne saurait contester l'importance dans sa profession, et je crois que la composition des parfums est un des meilleurs moyens d'exercer cet organe. Nous sommes tous convaincus qu'il est avantageux d'avoir une oreille fine pour la musique, pourquoi n'en serait-il pas de même d'un nez délicat pour les odeurs ? Sûrement, cette partie proéminente est capable de culture comme l'oreille, et, s'il n'est pas à désirer que ces organes acquièrent un développement extraordinaire, il convient du moins qu'ils nous servent de la manière la plus profitable. Il y a des harmonies et des discordances dans les parfums comme dans la musique. Piesse les a réduits à une échelle qu'il appelle la gamme des odeurs. « Si, dit-il, un parfumeur veut faire un bouquet d'odeurs primitives, il doit prendre des odeurs qui s'accordent ensemble ; le parfum sera alors harmonieux. »

Depuis quelque temps la fabrication des parfums a été trop laissée à des spécialistes, et cette tendance résulte probablement de deux causes : premièrement, de la difficulté de se procurer à l'état de pureté les matières employées dans la confection des parfums, et secondement, du manque de renseignements exacts et pratiques sur le sujet. Le premier obstacle se fait aujourd'hui moins sentir qu'autrefois, et quand au second, c'est pour aider à le faire disparaître que je vous présente mes observations. Mon but est de donner à chacun des membres de cette assemblée des renseignements tels qu'il puisse, avec un peu d'attention, composer des produits égaux à ceux des plus célèbres parfumeurs, des Lubin, Atkinson, Rimmel, Violet, etc. Je commencerai d'abord par parler succinctement des ingrédients qui entrent dans la composition de ces produits, et donnerai ensuite les formules pour leur préparation.

Alcool. — L'une des substances indispensables dans la fabrication de bons parfums est l'alcool pur, exempt d'huile de pomme de terre (*fusel oil*) et de tout autre goût étranger. Ces alcools, à l'état pur, sont connus dans le commerce sous le nom d'esprits purs, d'esprits muets ou d'alcools privés de toute mauvaise odeur. On les distingue facilement de l'alcool ordinaire par l'absence de cette odeur âcre particulière qui accompagne plus ou moins la plupart des échantillons du commerce.

Essences ou huiles essentielles. — Il est de la plus grande importance que les essences soient parfaitement pures et de la meilleure qualité.

Pommades. — C'est avec elles que l'on prépare quelques-uns des extraits simples qui sont indiqués dans les formules ci-jointes, tels qu'extraits de jasmin, de tubéreuse et de cassie. Elles doivent être de la qualité connue sous le nom de pommade triple. On prépare les extraits simples de la manière suivante : on coupe en petits morceaux 1 livre de la pommade (livre anglaise = 453 grammes) et on les met dans un flacon de capacité suffisante qui reçoit 1 pinte (57 centilitres) d'alcool pur ; on place le flacon, convenablement bouché, dans un bain d'eau et l'on chauffe suffisamment pour fondre à peine la pommade, en ayant soin de bien secouer et de répéter souvent l'opération jusqu'à ce que la matière grasse se solidifie. Par ce moyen, la pommade sera divisée dans toutes ses parties ou réduite à l'état granuleux et sera complètement pénétrée par l'alcool ; on laisse reposer plusieurs jours, en secouant quelquefois, et puis on transvase l'extrait liquide dans une autre bouteille ; si celui-ci ne fournit pas tout

à fait 1 pinte, on répète l'opération avec assez d'alcool pour obtenir cette mesure. Par des traitements semblables et successifs, on peut se procurer une seconde et même troisième qualité d'un extrait qui, quoique bien plus faible, pourra être utilisé dans la préparation des parfums à meilleur marché.

Extrait d'iris. — On traite par infiltration, avec de l'alcool pur, 7 livres anglaises de racine d'iris réduite en poudre fine jusqu'à ce qu'on obtienne 1 gallon ($4^{lit}.54$) d'extrait.

Extrait de vanille.—Tasser dans un percolateur (appareil de déplacement) 4 onces ($113^{gr}.35$) de gousses de vanille de qualité supérieure et qui ont été réduites déjà en poudre fine dans un mortier, avec une quantité suffisante de sucre blanc sec (de 113 à 170 grammes) et faire traverser le tout par de l'alcool pur jusqu'à ce qu'on obtienne un filtré d'un gallon ($4^{lit}.54$).

Extrait de tonka ou tonkin. — Prendre 1 livre anglaise (453 grammes) de fèves de tonka, les réduire en poudre grossière et filtrer dans le percolateur avec de l'alcool, de manière à obtenir 1 gallon d'extrait ($4^{lit}.54$).

Extrait de musc. — Prendre 2 drams ($3^{gr}.54$) de musc à graines pures de la meilleure qualité; mélanger 1 once ($28^{gr}.338$) de liqueur potassique avec 4 onces d'alcool rectifié et triturer le musc avec ce mélange jusqu'à ce qu'il soit ramolli et réduit à l'état crémeux. Ajouter assez d'alcool pour faire 1 pinte (56 centilitres); bien remuer, laisser tomber ensuite au fond les particules grossières et décanter le liquide surnageant. Broyer ensuite les parties plus grossières avec une nouvelle quantité d'alcool, en procédant comme ci-dessus, et répéter l'opération jusqu'à ce que le musc soit complétement réduit et que l'extrait obtenu mesure 3 pintes ($1^{lit}.70$). Laisser reposer cet extrait pendant une quinzaine, en le remuant quelquefois, et, après ce temps, il sera bon à être employé.

Extrait de styrax. — Faire dissoudre 8 drams ($14^{gr}.17$) de baume de styrax dans 1 pinte (56 centilitres) d'alcool.

Acide benzoïque. — Ne se servir que de celui qui est préparé avec de la résine de benjoin.

Formules :

JOCKEY-CLUB

Extrait de jasmin	$141^{gr}.690$
— iris	$566^{gr}.768$
— musc	$198^{gr}.369$
— vanille	$32^{gr}.508$
Essence de rose, vierge	$2^{gr}.657$
— santal-citrin	$2^{gr}.657$
— bergamote	$4^{gr}.428$
— neroli, supérieure	$0^{lit}.00236$
Acide benzoïque	$3^{gr}.542$
Alcool pur, suffisant pour produire 4 pintes	$2^{lit}.28$

Dans cet extrait, comme dans tous les suivants, il faut, avant d'ajouter la dernière portion d'alcool, remplacer celui-ci avec autant d'eau qu'en peut supporter le parfum sans devenir laiteux, et cette quantité variera de 2 à 8 onces ou même davantage. Cette addition rendra le parfum plus doux.

ROSE MOUSSE

Essence de rose, vierge	$3^{gr}.542$
— santal-citrin	$3^{gr}.542$
Extrait de musc	$340^{gr}.06$
— vanille	$112^{gr}.3536$
— iris	$56^{gr}.6768$
— jasmin	$112^{gr}.3536$
Acide benzoïque	$1^{gr}.7712$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

ROSE BLANCHE

Essence de rose, vierge	$3^{gr}.542$
— bois de cèdre rouge, *vraie*	$0^{lit}.000354$
— patchouli	$0^{lit}.000234$
— orange, *fraîche*	$0^{gr}.8854$
Extrait de tubéreuse	$56^{gr}.6768$
— iris	$56^{gr}.6768$
— jasmin	$56^{gr}.6768$
— musc	$56^{gr}.6768$
Acide benzoïque	$1^{gr}.7712$
Alcool pur (auquel on a ajouté 4 onces [$112^{gr}.3536$] d'eau de rose), en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

VICTORIA

Essence de rose, vierge	$3^{gr}.542$
— neroli, supérieure	$3^{gr}.542$
— bergamote	$113^{gr}.3536$
— coriandre	$0^{lit}.000944$
— piment	$0^{lit}.001416$
— lavande, anglaise	$0^{lit}.000944$
Extrait de jasmin	$56^{gr}.6768$
— iris	$453^{gr}.4144$
— musc	$56^{gr}.6768$
Acide benzoïque	$3^{gr}.542$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

ESS. BOUQUET (*Essence de Bouquet*)

Extrait de musc	$113^{gr}.3536$
— tubéreuse	$56^{gr}.6768$
Essence de rose, vierge	$1^{gr}.7712$
— bergamote	$2^{gr}.657$
— neroli, supérieure	$0^{gr}.8856$
— verveine, *vraie*	$0^{lit}.000472$
— piment	$0^{lit}.00059$
— patchouli	$0^{lit}.000177$
— bois de cèdre rouge, *vraie*	$0^{gr}.8856$
— lavande, anglaise	$0^{lit}.000708$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

YLANG-YLANG

Extrait de tonka	$85^{gr}.0152$
— musc	$113^{gr}.3536$
— tubéreuse	$113^{gr}.3536$
— cassie	$113^{gr}.3536$
— iris	$226^{gr}.7072$
Essence de orange, *nouvelle*	$3^{gr}.542$
— neroli, supérieure	$0^{gr}.8856$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

PATCHOULI

Essence de patchouli	$3^{gr}.542$
— santal-citrin	$0^{lit}.00236$
— rose, vierge	$0^{lit}.00236$
Extrait de musc	$226^{gr}.7072$
— iris	$226^{gr}.7072$
— vanille	$113^{gr}.3536$
— styrax	$3^{gr}.542$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

MUSC

Extrait de musc	$0^{lit}.5678$
— iris	$170^{gr}.0304$
— vanille	$56^{gr}.6768$
— styrax	$3^{gr}.542$
Essence de santal-citrin	$1^{gr}.7712$
— bergamote	$3^{gr}.542$
— neroli, supérieure	$0^{lit}.00059$
— patchouli	$0^{lit}.000708$
— lavande, anglaise	$0^{lit}.000885$
— cinnamome, *vraie*	$0^{lit}.000354$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

MILLEFLEURS

Essence de rose, vierge	$1^{gr}.7712$
— bois de cèdre rouge, *vraie*	$1^{gr}.7712$
— orange, *nouvelle*	$1^{gr}.7712$
— piment	$0^{lit}.00118$
Extrait de iris	$170^{gr}.0304$
— jasmin	$56^{gr}.6768$
— styrax	$28^{gr}.3384$
— tonka	$113^{gr}.3536$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

TUBÉREUSE

Extrait de tubéreuse	$680^{gr}.1216$
— musc	$113^{gr}.3536$
— jasmin	$28^{gr}.3384$
Essence de rose, vierge	$1^{gr}.7712$
— neroli, supérieure	$0^{lit}.00059$
Acide benzoïque	$3^{gr}.542$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

FLEURS DE PRINTEMPS

Extrait de iris	$113^{gr}.3536$
— jasmin	$113^{gr}.3536$
— musc	$113^{gr}.3536$
Essence de bergamote	$3^{gr}.542$
— neroli, supérieure	$0^{gr}.8856$
— verveine, *vraie*	$0^{lit}.00059$
— bois de cèdre rouge, *vraie*	$1^{gr}.7712$
Acide benzoïque	$1^{gr}.7712$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

VIOLETTE DES BOIS

Extrait de iris	$340^{gr}.0608$
— tubéreuse	$56^{gr}.6768$
— jasmin	$28^{gr}.3384$
Essence de bergamote	$3^{gr}.542$
— lavande, anglaise	$1^{gr}.7712$
— verveine, *vraie*	$0^{lit}.00059$
— amandes amères	$0^{lit}.000708$
— coriandre	$0^{lit}.000354$
— glaïeul ou acore, *vraie*	$0^{lit}.000234$
— feuilles de laurier	$0^{lit}.000234$
Acide benzoïque	$2^{gr}.6568$
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	$2^{lit}.28$

WEST-END

Extrait de iris	340^{gr}.060
— jasmin	113^{gr}.3536
— musc	226^{gr}.7072
— cassie	113^{gr}.3536
— styrax	28^{gr}.3384
Essence de bergamote	5^{gr}.3130
— verveine, *vraie*	0^{lit}.000708
— néroli, supérieure	0^{gr}.8856
— rose, vierge	1^{gr}.7712
— bois de cèdre rouge, *vraie*	1^{gr}.7712
Acide benzoïque	1^{gr}.7712
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

STEPHANOTIS

Extrait de cassie	113^{gr}.3536
— tubéreuse	113^{gr}.3536
— jasmin	56^{gr}.6768
— musc	226^{gr}.0456
— iris	226^{gr}.0456
— tonka	85^{gr}.0152
Essence de rose, vierge	1^{gr}.7712
— neroli, supérieure	0^{gr}.8856
Acide benzoïque	1^{gr}.7712
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

RONDELETIA

Essence de lavande, anglaise	28^{gr}.3384
— girofle	14^{gr}.1692
— bergamote	16^{gr}.1692
— geranium rose, *Turquie*	3^{gr}.542
— cinnamome, *vraie*	0^{lit}.00118
— rose, vierge	0^{lit}.00059
— santal-citrin	1^{gr}.7712
Extrait de musc	56^{gr}.6768
— iris	113^{gr}.3536
— vanille	56^{gr}.6768
Acide benzoïque	1^{gr}.7712
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

FRANGIPANE

Extrait de iris	113^{gr}.3536
— tubéreuse	56^{gr}.6768
— musc	226^{gr}.7072
— vanille	56^{gr}.6768
— jasmin	28^{gr}.3384
— styrax	28^{gr}.3384
Essence de neroli, supérieure	1^{gr}.7712
— rose, vierge	0^{gr}.8856
— santal-citrin	1^{gr}.7712
— bois de cèdre rouge, *vraie*	1^{gr}.7712
— piment	0^{gr}.8856
— cassie	0^{lit}.00118
— bergamote	0^{gr}.8856
— gingembre	4 gouttes.
— lavande, anglaise	6 —
Acide benzoïque	3^{gr}.542
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

FOIN COUPÉ

Extrait de tonka	708^{gr}.46
— musc	170^{gr}.0304
— iris	226^{gr}.7072
— vanille	22^{gr}.3384
— styrax	28^{gr}.3384
Essence de bergamote	1^{gr}.7712
— neroli, supérieure	0^{lit}.000708
— rose, vierge	0^{lit}.00059
— girofle	0^{lit}.000354
— lavande, anglaise	0^{lit}.00059
— patchouli	0^{lit}.00059
— santal-citrin	1^{gr}.7712
Acide benzoïque	2^{gr}.6568
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

GIROFLÉE

Extrait de jasmin	340^{gr}.0608
— iris	340^{gr}.0608
— musc	226^{gr}.7072
Essence de rose, vierge	1^{gr}.7712
— girofle	3^{gr}.542
— neroli, supérieure	1^{gr}.7712
— piment	0^{lit}.00059
— patchouli	0^{lit}.00118
— santal-citrin	3^{gr}.542
Acide benzoïque	1^{gr}.7712
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

VIOLETTE

Extrait de iris	1^{lit}.135
— tubéreuse	113^{gr}.3536
— vanille	85^{gr}.0152
— musc	85^{gr}.0152
— tonka	56^{gr}.6768
Essence de rose, vierge	1^{gr}.7712
— neroli, supérieure	0^{lit}.00236
— piment	0^{lit}.000708
— bergamote	1^{gr}.7712
Acide benzoïque	1^{gr}.7712
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

MIGNONETTE

Extrait de iris	340^{gr}.0608
— tubéreuse	113^{gr}.3536
— vanille	113^{gr}.3536
— musc	56^{gr}.6768
Essence de rose, vierge	1^{gr}.7712
— neroli, supérieure	2^{gr}.6568
— piment	0^{lit}.000708
Acide benzoïque	1^{gr}.7712
Alcool pur, en quantité suffisante pour faire 4 pintes	2^{lit}.28

CORRESPONDANCE

A Monsieur le Docteur Quesneville, *rue de Buci, n° 12, à Paris.*

Monsieur le Rédacteur,

Je lis dans la dernière livraison du *Moniteur scientifique* une réclamation de MM. Wilm, Bouchardat et Girard, concernant ma communication sur la chrysoline, communication que vous avez eu l'obligeance d'insérer dans la livraison précédente.

Je regrette de n'avoir pas eu connaissance des nombreuses réserves contenues dans le brevet pris par ces chimistes, car je me serais empressé de les citer dans mon travail, et je viens réparer cet oubli involontaire.

Je dois déclarer que je considère néanmoins comme ma propriété la réaction qui permet d'obtenir directement la chrysoline, sans passer par la préparation de la benzylrésorcine, réaction qui est industriellement applicable; il en est de même de la méthode simple de préparer la benzylrésorcine, obtenue d'abord par MM. Wilm, Bouchardat et Girard, en chauffant sous pression le chlorure de benzyle avec la résorcine. Ces deux réactions sont, du reste, le sujet principal de ma communication, et sont appuyées par des données expérimentales qui permettent de les reproduire sans recherches subséquentes.

Agréez, Monsieur le Rédacteur, l'assurance de ma haute considération.

Frédéric Reverdin.

La Plaine (près Genève), 16 septembre 1877.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Delahaye et Comp., place de l'École-de-Médecine.

Précis d'analyse qualitative (voie humide et *réactions de la flamme, selon Bunsen*), par V. Wartha, professeur à l'École polytechnique de Buda-Pest, traduit par Ch. Baye. — Prix : 2 fr. 50 c.

Depuis les travaux de Berzelius, de Plattner, etc., Bunsen avait découvert de nouveaux procédés permettant de produire, dans la flamme, un grand nombre de réactions d'une netteté extrême, d'une sensibilité inouïe. Regardées jusqu'à ce jour comme une curiosité de laboratoire, elles étaient même ignorées d'un grand nombre de chimistes. Le professeur Wartha s'est proposé de les faire connaître en publiant ce qu'elles ont de plus caractéristique et de plus applicable à l'analyse chimique qualitative, — en enrichissant de ces observations personnelles cette quintescence du travail de Bunsen, — en groupant, en associant tous ces faits jusqu'à présent épars dans divers Mémoires, — en nous apprenant à les évoquer systématiquement dans la marche générale de l'analyse et à leur faire rendre témoignage de la présence de tel ou tel élément, *quelque petite qu'en soit la proportion dans un mélange*, quelque réfractaire ou quelque rebelle aux dissolvants que soit la combinaison où il se dissimule, — en construisant enfin, à l'aide de tant de brillants et de solides matériaux, un élégant édifice accessible même aux commençants qui trouveront, pour ainsi dire, la clef sur la porte et le fil d'Ariane à l'entrée.

M. Wartha a-t-il réalisé le plan qu'il avait conçu? Le *Précis d'analyse*, dont notre collaborateur, M. Ch. Baye, vient de publier la traduction française, le prouve suffisamment.

Cet ouvrage est illustré de gravures qui facilitent l'intelligence du texte.

Chimistes, minéralogistes, ingénieurs des mines, pharmaciens, essayeurs, sauront gré de cette nouvelle publication au jeune chimiste qui avait déjà interprété, en français, les tableaux d'analyse chimique qualitative du docteur W. Hamp, professeur à l'Académie des mines de Clausthal.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

79357 Paris. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

431e Livraison. NOVEMBRE Année 1877

AVIS

Nous prions nos Abonnés de l'étranger de vouloir bien faire renouveler de suite leur abonnement au *Moniteur scientifique*, pour 1878, le numéro de janvier devant paraître exactement le 1er janvier 1878.

SOMMAIRE

Pages.

Brevets d'invention ayant des rapports avec les arts chimiques, pris en France en 1876 1107

Exposition de la Société industrielle de Mulhouse, à l'occasion du cinquantième anniversaire de sa fondation, le 11 mai 1876 1127

Produits chimiques et détail des objets exposés. — Impressions — Teinture — et détail des objets exposés 1127

Essai des indigos; par M. V. Tantin 1148

Les derniers travaux sur le noir d'aniline 1152

Sur la chrysoïdine; par M. A.-W. Hoffmann 1156

Sur une nouvelle matière colorante; par M. A.-W. Hofmann 1158

De la fabrication de l'anthracène et de l'alizarine artificielle ... 1158

La théorie atomique et le rôle de l'imagination dans la science; par M. Mehay 1160

Dosage de la potasse sous forme de bitartrate; par M. P. Casamajor. 1165

Académie des sciences 1171

SÉANCE DU 17 SEPTEMBRE. — Choix à faire d'un lecteur pour la séance publique annuelle des cinq académies. — Découverte de plantes fossiles tertiaires dans le voisinage immédiat du pôle nord; par M. G. de Saporta. — Sur un bloc erratique de granite des environs de Genève; par M. Marignac. — Sur la disparition spontanée du phylloxera; par M. Th. Marès. — Nouvel hygromètre à condensation; par M. Alluard. — Découverte d'une nouvelle comète; par M. Goggia. — M. Boutigny écrit qu'il avait prévu qu'on découvrirait un satellite à la planète Mars. — Nouvelles recherches sur la fermentation ammoniacale de l'urine et la génération spontanée;

Pages.

par MM. P. Cazeneuve et Ch. Livon. — Sur l'action physiologique du salicylate de soude. — M. P. de Saint-Robert.... 1171

Séance du 24 septembre. — Mort de M. le Verrier. — M. le Président lève la séance en signe de deuil. — Discours prononcés sur la tombe de M. Le Verrier. — Discours de M. Janssen, le seul que nous reproduisons.... 1173

Séance du 1er octobre. — Réponse de M. Roudaire à M. Angot. — L'acide borique; méthodes de recherches; origine et mode de formation; par M. L. Dieulafait. — Sur la mesure exacte de la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau. — Sur l'antagonisme mutuel de l'atropine et de la muscarine; par M. J.-P. Prévost. — M. Grimaud, de Caux, envoie une Note sur les citernes vénitiennes. — Observation météorologique en ballon; par M. G. Tissandier.... 1176

Séance du 8 octobre. — Sur un incident qui s'est produit au Congrès de Stuttgard; par M. Faye. — Sur les variations de la chaleur dégagée par l'union de l'eau et de l'acide sulfurique; par M. Berthelot. — L'ouvrage de M. Le Dieu. — Découverte d'une petite planète faite à Pola (Autriche); par M. Palisa. — Décomposition pyrogénée des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate de triméthylamine; nouvelle caractéristique des méthylamines; par M. Camille Vincent. — De l'iodure d'amidon; par M. Blondonneau. — Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzophénone; par Friedel, Craftt et Ador, etc., etc.... 1179

Du dosage du phosphore dans les minerais de fer; par M. Carl Holtoff.... 1182

Revue de physique; par M. Radau.... 1184

La gamme tempérée.... 1184

Étude sur le phylloxera; par M. Delorme.... 1186

Les derniers progrès de l'industrie chimique. (*Suite des Rapports d'Hofmann.*).... 1190

Antimoine; par M. le docteur Clément Winkler.... 1190

Arsenic; par M. le docteur Clément Winkler.... 1199

Argent; par M. G. Rammelsberg.... 1205

Extraction de l'argent des pyrites grillées; par M. William Odling.... 1209

Étain; par M. Théodore Goldschmidt.... 1210

Extraction de l'or et de l'argent des bains galvaniques; par M. Bœttger.... 1214

Monument de Liebig. — Ouverture d'un concours pour le monument de Justus Liebig, à Munich.... 1214

Correspondance.... 1216

Lettre de M. David Howard à propos des cinchonas et leurs alcaloïdes.... 1216

Publications nouvelles.... 1216

L'acide salicylique à l'Académie.—De l'usage thérapeutique de l'acide salicylique. Ses composés, et accessoirement, de la salicine.—L'acide salicylique et les salicylates; applications à la médecine, à l'industrie et à l'économie domestique. — Annuaire de Méhu pour 1875 avec les suppléments pour 1876 et 1877.... 1216

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Delahaye et Comp., place de l'École-de-Médecine.

De l'influence des maladies du foie sur la marche des traumatismes; par le docteur F.-E. Maurice Longuet. — 1 vol. in-8° de 123 pages. — Prix : 2 fr. 50 c.

BREVETS D'INVENTION PRIS EN FRANCE EN 1876

Représentants des brevetés

DONT L'ADRESSE, SE RÉPÉTANT SOUVENT, N'EST PAS INDIQUÉE AVEC LE BREVET ET SE TROUVE SEULEMENT ICI.

Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45.
Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg 23.
Autier, rue du Bac, 40.
Bardin, avenue des Amandiers, 11.
Barrault, boulevard Saint-Martin, 17.
Blétry frères, rue des Filles-du-Calvaire, 6.
Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 18.
Brandon et Morgan Brown, rue Laffitte, 1.
Cahen (Albert), boulevard Saint-Denis, 1.
Caron, boulevard de Strasbourg, 46.
Cartier, rue du Temple, 32.
Casalonga, rue des Halles, 19.
Cazal, rue des Halles, 19.
Delorme, rue Saint-Louis, 14, à Saint-Étienne.
Desnos, boulevard Saint-Martin, 13.
Dijeon, rue de Marseille, 10.
Dufrêne, rue de la Fidélité, 10.
Dumas, boulevard Beaumarchais, 95.
Faugé, rue Malher, 20.
Feuillat, rue Ferrandière, 14, à Lyon.
Guy, rue du Faubourg-Saint-Martin, 64.
Hébré, boulevard Sébastopol, 82.
Leblanc et Pagès, rue Saint-Apolline, 2.
Lecanu, rue Gaillon, 13.
Meslin et Boffard, rue Vivienne, 26.
Monnons, rue Basse-du-Rempart, 52.
Pentkowski (de), rue Lafayette, 83 *bis*.
Sautter, rue de l'Oratoire, 6.
Séc, boulevard de la Liberté, 121, à Lille.
Sinoquet aîné, rue Lafayette, 49, à Rouen.
Thirion, boulevard Beaumarchais, 95.
Touchet, rue Richelieu, 10.
Touiallon fils, boulevard Sébastopol, 72.
Weil, rue des Petites-Écuries, 13.

A

Acide azotique. Sa fabrication au moyen de l'azote et de l'oxygène à l'état de gaz. Julien, rue des Princes, 2, à Marseille (B. R.). B. 111173, du 1er février.

Acide carbonique. Producteur à faible pression. Guéret frères, passage St-Sébastien, 13, à Paris. B. 111270, du 31 janvier. Addition du 4 avril, du 17 mai.

Acide phtalique. Sa fabrication. Herran, r. Decamps, 27. à Paris. B. 116054, du 18 décembre.

Acide sulfurique. Perfectionnements apportés à sa concentration. Faure et Kessler, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme). B. 111629 du 1er mars.

Acide sulfurique anhydre et acide fumant dit de *nord'hausen*. Perfect. dans la fabrication. Squire, représenté par Armengaud aîné. B. 111942, du 16 mars.

Acide sulfurique. Procédé de concentration. Société anonyme des produits chimiques agricoles, représenté par Armengaud aîné. B. 112144, du 29 mars.

Acide sulfurique. Perfect. dans la fabrication de l'acide sulfurique, anhydre et de *nord'hausen* dans la rectification et la concentration, ainsi que dans les appareils qui s'y rattachent. Wallace, représenté par Desnos. B. 114385, du 31 août.

Acide sulfurique et sulfates. Perfect. dans les moyens et appareils employés. Hargreaves, représenté par Brandon. B. 115262, du 28 octobre.

Acier. Perfect. dans la fabrication. Baur, représenté par Desnos. B. 112212 et 112224 des 1er et 5 avril.

Acier. Procédés de fabrication d'acier coulé sans soufflures, de toutes qualités, et application de ces aciers aux diverses nécessités de l'artillerie, de la marine, des chemins de fer et de l'industrie en général. La Compagnie des fonderies et forges de Terre-Noire, La Voulte et Bessèges, représentée par Jullien, rue Ste-Hélène, 8, à Lyon. B. 112785, du 17 mai. Addition du 6 septembre.

Acier-fer (nouvel) et sa méthode de fabrication. Asbeck, Osthaus, Bicken et Comp., représentés par De Pentkowski. B. 113470, du 24 juin.

Agglomération après pulvérisation des minerais et autres matières peu plastiques. Desforges et Comp., représentés par Desnos. B. 113041 du 23 mai.

Aggloméré, dit *grenade-allume-feu*. Pellet aîné, rue Sainte-Foy, 18, à Montpellier (Hérault) B. 114248, du 24 août.

Agglomérés d'anthracite. Préparation. Ragazzi, chez Gabet, à Chambéry (Savoie). B. 114745, du 3 octobre.

Aiguilles. Procédé destiné à les préserver de la rouille ou oxydation. Merckens, representé par Thirion. B. 112099, du 27 mars. Addition du 29 mars.

Albumine du sang. Perfect. dans la préparation et dans son application à la teinture et à l'impression des tissus et autres matières avec couleurs, ainsi qu'à l'encollage et l'émaillage du bois, du verre et des métaux. Zingler, représenté par Brandon. B. 116242, du 28 décembre.

Alcool. Procédé et appareil destinés à vérifier sa présence dans les liquides suspects et à en déterminer la quantité. Schmitt, représenté par Armengaud jeune. B. 111609, du 21 février.

Alcool. Appareil destiné à l'extraire de toutes les matières qui en contiennent. Bouhon, à Saint-Quentin (Aisne). B. 111457, du 23 février.

Alcools bruts. Système de rectification. Billet, représenté par Armengaud jeune. B. 111058, du 14 janvier.

Alcools. Système de rectification. Pichevin, rue Brun, 3, à Bordeaux. B. 112172, du 10 mars.

Alcools de Betteraves. Amélioration. Flacon, rue de l'Intendance, 33, à Valenciennes (Nord). B. 114826, du 10 octobre.

Alcools. Désinfection et purification des alcools de toute provenance. Amy et Ginier, rue de Trévise, 15. B. 116040, du 18 décembre.

Alcools et leurs résidus. Perfect. dans la fabrication. Geistodt, représenté par Desnos. B. 116,182, du 26 décembre.

Aldehydes. Production d'*aldéhydes aromatiques des phénols*, au moyen du chloroforme ou chloral et d'alcalis. Reimer, représenté par Guy. B. 112305, du 5 avril.

Alfa. Procédé de traitement pour constituer une bonne matière filamenteuse, propre à la filature, au tissage et à la corderie, etc. Guilbert, représenté par Barrault. B. 112483, du 18 avril.

Alimentation. Produit alimentaire destiné à la nourriture des animaux, dit *pâtes zoonutritives*. Givord, place Gensoul, 2, à Lyon (Rhône). B. 114103, du 11 août. Chocolat Matté, du même. B. 114104.

Alimentation. Préparation d'aliments azotés et minéralisés, principalement à l'usage des animaux. Toussaint, rue de Belleville, 52, à Paris. B. 113790, du 18 juillet. Addition du 31 août.

Alimentation. Préparation des aliments en conserves dans leurs apprêts culinaires. Habsiger, représenté par Feuillat. B. 114430, du 8 septembre.

Alizarine et autres matières colorantes provenant de l'anthracène. Perfect. dans leur préparation. Simpson, Brooke et Boyle, représentés par Sautter. B. 115311, du 2 novembre.

Alliages métalliques. Perfect. Parsons, représenté par Brandon. B. 111606, du 21 février.

Alliage quaternaire, dit *aphthite* (inaltérable), destiné à remplacer le doublé d'or. Schmitte, rue du Dragon, 3. B. 111610, du 23 février.

Alliage nouveau, dit *bronze d'acier*. Bourdin et Ponsard, représentés par Desnos. B. 113007, du 22 mai.

Alliage métallique, dit *sidéraphthite* (fer inaltérable). Schmitte, rue du Dragon, 3, à Paris. B. 113723, du 11 juillet.

Allumage électrique instantané des gaz et des vapeurs combustibles et pour la préservation des fils de platine employés dans ce but. Voisin et Dronier, représentés par Dufrené. B. 113365, du 16 juin.

Allumettes chimiques économiques ayant les deux bouts phosphorés. Cambon, à Cassagne-Comtaux (Aveyron). B. 114225, du 23 août.

Allumettes chimiques. Perfectionnements. Faugère, rue Gouvion, 12, à Bordeaux. B. 112224, du 18 avril.

Aluminate, silicitate et phosphate de soude. Procédé de fabrication applicable également à la fabrication des sels correspondants de potasse. Weldon, représenté par Desnos. B. 114450, du 4 septembre.

Alun potassique. Perfect. dans la fabrication au moyen des roches, terres ou substances alumineuses. Cobley, représenté par Dumas. B. 116248, du 30 décembre.

Ammoniaque. Perfect. aux appareils distillatoires pour les liquides ammoniacaux. Chevalet, r. de la Paix, 51, à Troyes (Aube). B. 114688, du 30 septembre.

Ammoniaque. Perfect. dans sa fabrication. Swindells et Lancaster, représentés par Armengaud aîné. B. 115838, du 4 décembre.

Ammoniaque. Procédé de préparation de l'ammoniaque liquide et des sels ammoniacaux au moyen des potasses brutes de distilleries et de peignage des laines. Legrand et D..bernard, à Saint-André, Lès Lille (Nord). B. 116092, du 27 décembre.

Analyses du sucre (Procédé Violette). Appareils ayant pour but d'augmenter rapidement ces analyses. Desprez, à Capelle (Nord). B. 114621, du 28 juillet.

Anodes économiques pour la dorure, l'argenture et le dépôt de tous les métaux par la pile électrique. Ferrière, rue Levert, 9, à Paris. B. 113148, du 1er juin.

Antiseptiques et désinfectants applicables aussi comme véhécule pour les couleurs et vernis pour les couleurs et pour le graissage. Perfect. Kingzett et Zingler, représentés par Barrault. B.113904, du 24 juillet.

Appareil portatif destiné à l'analyse industrielle des gaz. Orsat, représenté par Armengaud jeune. B. 111016, du 8 janvier.

Appareil pyrométrique. Lion et Guichard, r. Rocroy, 8, à Paris. B. 111145, du 20 janvier.

Appareil de purification de l'eau. Nolden. représenté par Armengaud aîné. B. 111182, du 22 juin.

Appareil à fabrication immédiate et continue de la glace. Taillotte, 3, rue de Fontanes. B. 111117, du 8 février.

Appareil condensateur saccharimétrique. Le Docte, représenté par Desnos. B. 111874, du 11 mars.

Appareil dit *expéditif-digne* à hosties médicamenteuses, propre à capsuler les poudres médicamenteuses. Digne, place Saint Michel, 35, à Marseille. B. 112160, du 6 avril.

Appareil carburateur de l'air et des gaz au moyen des essences minérales volatiles. Meret, représenté par Feuillat. B. 112300 du 20 avril.

Appareil à distiller les vins Chabaud, à Carcassonne (Aude). Perfect. du système Perris. B. 112478, du 29 avril.

Appareil chimique, dit *machine à feu*. Marion, représenté par Delorme. B. 112491, du 3 mai.

Appareil, dit le *véritable clarificateur*, destiné au filtrage et à la clarification des liquides de toutes espèces. Richier et Comp., à Saint-Saturnin-Lès-Avignon (Vaucluse). B. 112563, du 3 mai.

Appareil, dit *vino-mètre capillaire* Delaunay, destiné à la détermination de la richesse alcoolique des vins. Delaunay, rue Saint-Jacques, 57. B. 112648, du 1er mai.

Appareil à carburer le gaz. Plambeck et Darkin, représentés par Dumas. B. 114973, du 10 octobre.

Appareil, dit *hydro-gaz-injecteur*. Gauchet, représenté par Mey, rue Choron, 6. B. 112651, du 13 mai.

Appareil et procédé perfectionnés pour l'extraction du jus sucré des plantes saccharifères par diffusion. Bouscaren, représenté par Meslin et Boffard. B. 112845, du 11 mai.

Appareil destiné à appeler à l'extérieur des mines, d'une manière automatique et continue, l'air et les gaz méphytiques des galeries souterraines et notamment le grisou, afin d'avoir immédiatement et à chaque instant leur composition chimique. Lemaire-Douchy, représenté par Armengaud aîné. B. 112896, du 13 mai.

Appareil nouveau ou cafetière à infusions. Hubrard, représenté par Desnos. B. 112957, du 18 mai.

Appareil produisant du feu sans allumettes et sans frottement. Giraud, rue Paroisse, 11, à Bastia (Corse). B. 113017, du 6 juin.

Appareil et procédé pour la combustion du coaltar dans les fours à gaz. Vandesmet, représenté par Thirion. B. 113131, du 29 mai.

Appareil destiné à fabriquer chez soi, par l'air hydrocarburé, du gaz servant à l'éclairage et au chauffage. Maître, rue de l'Ecu, 43, à Beauvais (Oise). B. 113156, du 14 juin.

Appareil carburateur propre à la fabrication du gaz d'éclairage, au moyen des huiles ou essences minérales. Lascols, représenté par Thirion. B. 113220, du 6 juin.

Appareil automatique destiné à la fabrication de certains corps organiques et notamment du sulfate de quinine. Marié, représenté par Armengaud jeune. B. 113521, du 27 juin.

Appareil réveil-matin électro-médical. Minière, boulevard St-Martin, 73, à Paris. B. 113584, du 1er juillet.

Appareil injecteur des liquides et des gaz, propre à la destruction du phylloxera. Hembert, boulevard Voltaire, 173. B. 113972, du 31 juillet.

Appareil à déplacement à haute pression pour l'épuisement des plantes. Velpry, représenté par Armengaud jeune. B. 113986, du 29 juillet.

Appareil destiné au lavage des minerais et particulièrement des terrains aurifères. Docteur Hérisson, représenté par Pentkowski. B. 114099, du 9 août.

Appareil permettant l'emploi des cataplasmes sans avoir à les remplacer. Cauty, représenté par Meresse, rue Châteaudun, 5, B. 114124, du 12 août.

Appareil de fractures des membres inférieurs. Fabreguettes, rue de Foy, 4, à Saint-Etienne (Loire). B. 113080 du 9 mai. Addition du 19 août.

Appareil conservateur alimentaire. Notré, représenté par Barrault. B. 114140 du 12 août.

Appareil à dégager de l'acide carbonique pour haute pression. Zwietusels, représenté par Meslin-Boffard. B. 114517 du 11 septembre.

Appareil dit *téléphotographique*, permettant de prendre des vues photographiques à de grandes distances. Bossetty et Nessler, galerie Malakof, 11, à Alger. B. 115051, du 13 octobre.

Appareil dit *trousse Fréchon-Roudié*, destiné à déceler la présence de la fuchsine dans les substances sujettes à falsification et en indiquer la dose. Fréchon, à Nérac (L. et G.). B. 115487, du 18 novembre.

Appareil télégraphique multiple imprimeur. Baudot, représenté par Armengaud aîné. B. 111719, du 2 mars. Addition du 13 décembre.

Appareil télégraphique imprimeur. Billet, représenté par Armengaud jeune. B. 112019 du 25 mars. Additions du 2 mai, du 8 août, du 17 novembre, du 23 décembre.

Appareil télégraphique à transmission électro-chimique par plusieurs pointes traçantes. Colomb, rue de Babylone, 70. B. 112748, du 8 mai.

Appareils réfrigérants à ammoniaque. Perfect. Carré et Jullien, chez Carré, rue d'Assas, 24. B. 111355, du 7 février. Addition du 15 avril.

Appareils réfrigérants. Perfect. Carré ; chez Carré, rue d'Assas, 24. B. 111656, du 26 février. Addition du 31 mai.

Appareils pour la distillation des schistes et charbons pour fabrication des huiles minérales. *Compagnie universelle d'éclairage et de chauffage*, représentée par Desnos. B. 111525, du 16 février.

Appareils pour concentrer l'acide sulfurique, les solutions salines et autres. Manning Prentice, représenté par Armengaud jeune. B. 111934, du 17 mars.

Appareils ou vases servant à des usages métallurgiques chimiques ou autres similaires. Composés perfectionnés pour leur fabrication. Wallace, représenté par Desnos. B. 113888, du 21 juillet.

Appareils destinés à évaporer les liquides et à faciliter la séparation des impuretés qu'ils contiennent. Morison, représenté par Dumas. B. 114048 du 2 août.

Appareils d'évaporation. Perfect. Heoley, représenté par Armengaud aîné. B. 114994, du 12 octobre.

Appareils de combustion permettant de produire instantanément de hautes températures, et ses diverses applications. Paquelin, docteur, représenté par Desnos. B. 113881, du 22 juillet. Addition du 24 août.

Appareils pour la rectification et la déflegmation dans les distilleries de l'eau de vie (Wisky du Danemark) et autres esprits. Falkman, représenté par Desnos. B. 115528, du 15 novembre.

Appareils de distillation des vins et autres liquides. Perfect. dans la disposition et la construction. Endrivet fils, représenté par Faugé. B. 114623, du 19 septembre.

Appareils électro-télégraphiques à signaux. Moyen pour imprimer le mouvement. Thomson, Houston et Raud, représentés par Meslin et Boffard. B. 112505, du 18 avril.

Appareils électro-magnétiques. Perfect. Bastet, représenté par Desnos. B. 112873, du 11 mai.

Appareils électro-médicaux. Perfect. Trouvé, représenté par Desnos. B. 113431, du 21 juin.

Appareils d'éclairage électrique. Perfect. dans la fabrication, Saulter, Lemonnier et Comp., représentés par Sautter. B. 113494, du 26 juin.

Appareils à obtenir l'arc électrique d'une manière fixe et régulière, soit pour la lumière, soit pour les effets calorifiques. Lontin et Bertin, représentés par Desnos. B. 114109, du 9 août.

Appareils télégraphiques. Application d'un système imprimeur aux appareils marchant par courants magnéto-électriques sans emploi de pile. Cleff, représenté par Dijeon. B. 114689, du 23 septembre.

Appareils électriques. Perfect. Wray, représenté par Dumas. B. 114483, du 6 septembre.

Appareils électriques. Perfect. Cance, représenté par Leblanc et Pagès. B. 115289, du 31 octobre.

Application d'huiles spéciales employées comme siccatifs. Chanel, représenté par Leblanc et Pagès. B. 111194, du 22 janvier.

Apprêts. Application du mucus des plantes marines à divers produits et apprêts. Stenfort, représenté par Armengaud jeune. B. 113461, du 23 juin.

Aréomètre thermique à indications concordantes. Pinchon, représenté par Demeule, rue Henri, à Elbeuf. B. 112367 du 19 avril.

Argentage des miroirs et autres verres ou glaces. Perfect. dans les appareils à argenter. Pratt, représenté par Armengaud jeune. B. 112337, du 7 avril.

Argentage. Genre de poudre dite *poudre d'argent*, destinée à argenter ou réargenter économiquement tous objets de ruolz, cuivre, métal blanc, plaqué, etc. Bonnot et Portet, rue Ste-Catherine, 38, à Dijon. B. 115415, du 15 novembre.

Argo-métal. Composition d'un métal blanc inoxidable. Berti, rue Legendre, 155. B. 111289, du 2 février.

Asphalte. Fabrication d'un asphalte, dit *asphalte égyptien*. Rocheman, représenté par Albert Cahen. B. 114283, du 22 août.

Avéneine. Son application à la production artificielle du parfum de la vanille. Serullat, boulevard d'Enfer, 59, à Paris. B. 116200, du 27 décembre.

Azokerite cru. Son raffinage. Pielsticker, représenté par Guy. B. 111805, du 4 mars.

B

Badigeon imperméable. Composition ayant la propriété de préserver les constructions de toutes les intempéries. Dévilliers, rue du Cimetière, à Brest. B. 115552, du 22 novembre.

Bain électrique, permettant l'application et la superposition, avec adhérence de tous les métaux les uns sur les autres. Delcambre, rue de Charentonneau, Maisons-Alfort (Seine). B. 115984, du 13 décembre. Système de pile pour obtenir tous dépôts métalliques et autres applications. B. 115985.

Bandage galvano-médical. Narbonne, représenté par Faugé. B. 115306, du 31 octobre.

Baryte. Procédés de fabrication de la baryte ou de ses sels au moyen de l'aluminate de baryte, et emploi de ce dernier dans les industries où il peut remplacer la baryte, Geistodt et Plicque, représentés par Desnos. B. 115953, du 12 décembre.

Beurre. Matière liquide destinée à le colorer. Hansen, représenté par Boll, rue Monthabor, 10. B. 111563, du 19 février.

Beurre. Composition d'un succédané du beurre naturel, dit *demi-beurre normand.* Broardelle, représenté par Cartier, B. 115714, du 25 novembre.

Beurres. Procédé mécanique pour la préparation des beurres. Vaultier, représenté par Touiallon fils. B. 111979, du 18 mars.

Bière. Perfect. dans sa fabrication. Grassy, rue Gioffredo, 44, à Nice (Alpes-Maritimes). B. 111072, du 24 janvier.

Bière. Procédé de mouillage, trempage et germination des grains, en vue de sa fabrication. Fauconnier, rue Tournay, 14, à Lille (Nord). B. 113510, du 5 juillet. Addition du 14 octobre.

Bière. Procédé pour la rendre crémeuse, instantanément, par le moyen d'une petite introduction de gaz acide carbonique au moment du bouchage. Saint-Pol, représenté par Blétry frères. B. 115039, du 14 octobre.

Bijouterie. Genre de roses et brillants artificiels applicable à la bijouterie en or, argent, doublé, cuivre, etc. Deslandes, représenté par Albert Cahen, B. 112523, du 20 avril.

Biscuit. Fabrication d'un genre de biscuit, dit *biscuit Cracknel oriental*. Gignoux, rue de la Charte, 6, à Alger. B. 113773, du 3 juillet.

Biscuit Mandet. Composition renfermant tous les éléments de l'alimentation. Mandet, représenté par Leblanc et Pagès. B. 113810, du 18 juillet.

Blanc de Meudon. Ensemble de moyens appliqués à sa fabrication. Borde, représenté par Casalonga. B. 114096, du 8 août.

Blanc de céruse. Perfect. à sa fabrication. Milner, représenté par Brandon. B. 112493, du 19 avril.

Blanchiment des fils et tissus et de toutes les matières végétales textiles ou propres à la fabrication des pâtes à papier. Juron, représenté par Barrault. B. 111260, du 5 avril.

Blanchiment des fibres textiles d'origine animale. Kallab, représenté par Dufréné. B. 114870, du 5 octobre.

Blanchiment de la laine et son épuration; bain antiligneux propre à cet usage. Daudier père et fils, représentés par Thirion. B. 113175, du 3 juin.

Blanchiment de la laine et en général des fibres et matières provenant du règne animal, filées, tissées ou non. Knab et Fournier, représentés par Desnos. B. 115464, du 13 novembre. Addition du 29 novembre.

Blanchissage du linge. Application des sulfites neutres alcalins avec perfect. dans les appareils à vapeur. Chevallot, passage St-Michel, 6, à Paris. B. 116044, du 18 décembre.

Bois de toutes essences. Mode d'injection. Belle de Coste, route de Toulouse, 299, à Bordeaux. B. 114356, du 7 septembre.

Boites perfectionnées destinées à contenir les pommades, onguents et autres substances grasses. Rogers, représenté par Desnos. B. 114480, du 7 septembre.

Briquet portatif à gaz hydrogène. Faivre, rue Gay-Lussac, 48. B. 111627, du 24 février.

Briquet. Lormel, rue Saint-Fargeau, 47, à Paris. B. 111738, du 29 février.

Bronzes et laiton manganésifères. Leur fabrication et leurs applications. Manhés, représenté par Faugé. B. 112067, du 25 mars. Additions des 3 avril, 29 avril et 1er août.

C

Cacao lacté en poudre. Durieu, Oettli et Comp., représentés par Casalonga. B. 113083, du 26 mai.

Café succédané, dit *caféine des deux-mondes.* Servan de Bezaure, rue de la République, 67, à Marseille. B. 112967, du 2 juin.

Caoutchouc durci pour billes de billard. Méthode pour les fabriquer. Magnus, représenté par Meslin et Boffard. B. 111243, du 28 janvier.

Caoutchouc vulcanisé pour billes de billard. Procédé de fabrication. Woodward, représenté par Ducornet, rue des Petits-Hôtels, 20. B. 113563, du 29 juin.

Capsule ovule destinée à contenir tous les médicaments aqueux et alcooliques. Fleurent, rue Royale, 6, à Reims (Marne). B. 113346, du 20 juin.

Capsules médicinales. Valby, représenté par Dufréné. B. 112177, du 30 mars.

Capsules ou enveloppes de gélatine, servant à contenir et à préserver les produits d'alimentation, les médicaments et autres substances solides et liquides. Nicoll, représenté par Bardin. B. 114376, du 29 août.

Carbonate et bicarbonate de soude par l'ammoniaque. Procédés et appareils pour perfectionner la fabrication. Solvay, représenté par Barrault. B. 111842, du 8 mars.

Carbonates de soude, de potasse et autres. Appareil destiné à leur fabrication. Kuentz, à Moulins (Allier). B. 114375, du 6 septembre.

Carbonisation continue du bois en vases clos. Bresson, place vendôme, 16, à Paris. B. 112822, du 8 mai.

Carbonisation dans un système de four à air chaud des matières végétales qui pourraient se trouver dans les tissus de laine, les laines, les déchets, les chiffons, etc. Pourpoint. Solre-le-Château (Nord). B. 115764, du 5 décembre.

Carbonisation des matières végétales dans les dérivés de la laine et de la soie. Gaudchaux-Picard. représenté par Armengaud jeune. B. 115952, du 9 décembre.

Carbonisation et distillation des os ou autres matières, au moyen d'un four coulant, etc., etc. Blon frères et Ce, avenue Allard, 7, à Nantes (Loire-inférieure). B. 116065, du 22 décembre.

Carburation de l'air et des gaz et appareils employés à cet effet. Perfect. Joung, représenté par Dumas. B. 115974, du 12 décembre.

Carburomètre. Appareil applicable au dosage du grisou dans les mines et au réglage de la combustion dans les foyers industriels. Coquillion, représenté par Armengaud jeune. B. 116115, du 12 décembre.

Carton-liége. Produit industriel. Société anonyme des liéges appliqués à l'industrie, représentée par Lonjou, rue du Delta, 13, à Paris. B. 115007, du 13 octobre.

Canline. Préparation d'une substance végétale colorante d'une innocuité absolue et de ses dérivés. Savigny et Collineau, représentés par Albert Cahen. B. 116229, du 29 décembre.

Céréales. Produit dit *anti-cloque*, destiné à préserver les céréales de la nielle ou charbon. Hourdry, représenté par Martin, à Thierret (Aisne). B. 114801, du 9 octobre.

Céruse. Perfect. dans sa fabrication. Martin, représenté par Bletry frères. B. 113880, du 22 juillet.

Champanisation des cidres et poirés. Quevilly, représenté par Sinoquet aîné. B. 111709, du 3 mars.

Chandelles et Bougies. Perfect. dans la fabrication. Morane, rue du Banquier-St-Marcel, à Paris. B. 113057, du 24 mai.

Charbon destiné à la fabrication des ustensiles de chimie et de physique, etc. Gauduin, rue de la Roquette, 30, à Paris. B. 113706, du 12 juillet.

Chaulage des blés. (Le conservateur des grains, système américain). Thibault, représenté par Bardin. B. 113230 du 8 juin.

Chevelure. Extraits concentrées destinés à la fabrication instantanée des eaux employées pour les soins de la chevelure. Legrand, rue Naude, 3 et 5, au Hâvre. B. 114175, du 16 août.

Cheveux. Liquide gras et hygiénique ayant la propriété de faire repousser les cheveux, même sur les têtes chauves depuis longtemps. Arnaud et Pérès, à Batna (Constantine). B. 115213, du 11 août.

Chlore. Sa régénération par l'acide azotique. Bemond, Auteuil-Paris, rue de la Municipalité, 63. B. 111249, du 28 janvier.

Chlore. Procédé de fabrication mécanique du chlore et de la soude. Carron, rue Très-Cloîtres, 21, à Grenoble. B. 111986, du 1er avril.

Chocolat musculine. Genre de chocolat au cacao et à l'extrait de viande de bœuf. Delhomme, rue de Sèvres, 28, à Paris. B. 113539, du 1er juillet.

Ciment, dit *ciment du Nord*. Vandesmet, représenté par Thirion. B. 113133, du 30 mai.

Ciment. Perfect. dans sa fabrication et dans les fours pour cuire le gypse. Thomlinson et Salkeld, représentés par Sautter. B. 113231, du 6 juin.

Ciment. Procédé de fabrication, basé sur l'élimination par foisonnement des parties cimenteuses contenues dans un calcaire. Judycki, place Chavanelle, 15, à St-Etienne (Loire). B. 114238, du 25 août.

Ciment. Peinture, dit *blanc-ciment de Paris*, destiné à remplacer la céruse dans ses diverses applications. Henry, représenté par de Pentkowski. B. 114868, du 5 octobre.

Ciment ou mortier de fer destiné à remplacer tous les mortiers hydrauliques dans toutes les constructions et objets d'art. Defourmantel, place St-Denis, 23, à Amiens (Somme). B. 115554, du 20 novembre.

Ciments. Procédé de fabrication artificielle. Chaux hydrauliques et pouzzolanes. Thorrand et Comp., représentés par Sisteron à Grenoble. B. 114581, du 22 septembre.

Ciments. Du même. B. 114615, du 23 septembre.

Cirage brillant, solide et résistant, destiné à l'entretien des harnais, voitures et de la chaussure. Guéronnet, cours Lafayette, 87 (prolongé), à Lyon. B. 111105, du 18 janvier.

Cirage. Emploi du goudron dans sa fabrication. Chavariber, Porché et Comp., boulevard St-Vincent-de-Paul, 66 et 68, à Clichy-la-Garenne (Seine). B. 111524, du 17 février.

Cirage applicable à la chaussure et aux harnais, dit *cirage indien*. Platel, rue Monsieur, 39, Lyon. B. 112008, du 28 mars.

Cirage. Perfect. dans sa fabrication. Bell, représenté par Desnos. B. 112973, du 20 mai.

Cire minérale blanche. Ozokérite, système Rossler. Rossler, représenté par Barrault. B. 111313, du 13 décembre 1875.

Cire des abeilles. Leur blanchissage. Desforges Baron, rue de Limare, 13, à Orléans. B. 112253, du 19 avril.

Cire épurée et inaltérable servant à obtenir le luisant sur tous les objets. Monsourd et Lafaye, rue du Bastion, 2, à Toulouse. B. 113556, du 9 juin.

Coke. Perfect. apportés aux colonnes à coke. Capaumont, représenté par Armengaud aîné. B. 111161, du 22 janvier.

Colle des os. Procédé d'extraction à haute pression. Coignet, représenté par Armengaud jeune. B. 111429, du 11 février.

Colle de gélatine. Procédé de fabrication. Thaulow, représenté par Desnos. B. 116235, du 28 décembre.

Colle s'appliquant à la fabrication des chaussures en cuir et en peau, et pouvant également servir à leur réparation. Chouard, rue du Faubourg-St-Antoine, 84, B. 115981, du 14 décembre.

Coloration des bois sur pied ou coupés. Delmas, élisant domicile chez Stott, rue Grammont, 1. B. 111198, du 24 janvier.

Coloratian des tubes en étain contenant des couleurs. Bazin, rue St-Martin, 146. B. 113956, du 7 août.

Colorimètre ou chromatomètre universel, spécialement destiné à apprécier la couleur des vins. Andrieu, domaine de l'Etang, commune de Cruscades (Aude). B. 112311 du 22 avril.

Combustible spécial. Pagliari, représenté par Armengaud aîné. B. 112699, du 2 mai.

Combustible aggloméré, dit *calco-minéral* Luton, représenté par Armengaud jeune. B. 113582, du 1er juillet.

Combustible artificiel. Perfect. dans la fabrication et utilisation. Haggett, représenté par Menneras, rue Basse-du-Rempart, 52. B. 114170, du 14 août.

Combustible artificiel. Hess, représenté par Dijeon. B. 116021, du 15 décembre.

Combustibles. Perfect. dans leur fabrication. Lane, représenté par Desnos. B. 114801, du 9 octobre.

Composés de caoutchouc, gutta-percha et matières semblables. Danckwerth et Fixsen, représentés par Desnos B. 113274, du 10 juin.

Composés explosifs. Perfect. dans leur fabrication. Judson, représenté par Guy. B. 115756, du 28 novembre.

Composés spontanément inflammables à l'air. Leur application aux besoins de l'économie domestique, de l'industrie et de l'art de la guerre. Montmagnon, représenté par Desnos. B. 111970, du 21 mars.

Composition destinée principalement à la fabrication des creusets, cornues et autres vases et appareils employés pour les opérations chimiques. Baggeley et Leigles, représentés par Desnos. B, 111751, du 3 mars.

Composition réfractaire aux plus hautes températures connues, et résistant à l'action des fondants, oxyde de fer, etc. Audouin, représenté par Craplet, rue Cuvier, 14. B. 111718, du 1er mars. Addition du 28 juin.

Compositions adhésives pour cartons et autres. Jaeger, représenté par Desnos. B. 111666, du 24 février.

Conservateur nniversel. Appareil propre à la conservation des matières alimentaires, animales et végétales. Massenet, représenté par Desnos. B. 111011, du 8 janvier.

Conservation des viandes par congélation, au moyen de la glace factice obtenue par la machine système Carré ou toute autre machine congénère. Jullien, représenté par Didier, rue Française, 8. B. 111,107, du 18 juin.

Conservation indéfinie des substances alimentaires. Aubert, à Belfort. B. 111157, du 5 février.

Conservation des aliments par le glaçage artificiel ou naturel. Imbert, chez Chaffin, rue de la République, 5, à Marseille. B. 111400, du 15 février.

Conservation des aliments par l'emploi de l'acide borique, du borate de chaux, etc. Suilliot, représenté par Leblanc et Pagès. B. 111416, du 9 février.

Conservation des viandes fraîches. Procédé. Rame, rue Coetquen, 8, à Rennes (Ille-et-Villaine). B. 112338, du 22 avril.

Conservation de la viande fraîche. Méthode perfectionnée et appareil pour le transport et l'emmagasinage. Knott, représenté par Dufréné. B. 112822, du 8 mai.

Conservation des substanaes animales et végétales. Appareil et méthode. Knott, représenté par Dufréné. B. 112994, du 20 mai.

Conservation de substances alimentaires. Nouveau procédé. Deydier, représenté par Armengaud jeune. B. 113506, du 27 juin.

Conservation des œufs à l'état frais. Ermatinguer, représenté par Armengaud jeune. B. 113999, du 1er août.

Conservation des substances animales ou végétales. Perfect. apportés dans les moyens et les appareils employés à cet effet. Barff, représenté par Dumas. B. 114092, du 9 août.

Conservation de la viande à l'état solide. Whitehead, représenté par Meslin-Boffard. B. 114516, du 11 septembre.

Conservation des bois, toiles, etc., en les préservant des attaques des vers et des insectes de toute espèce. Cavagna, chez d'Olyé, à Annecy (Haute-Savoie). B. 114755, du 29 septembre.

Conservation des morts par la pétrification, ou leur transformation en une pierre céramique, dite l'*androlithe*. Urban, représenté par Armengaud jeune. B. 114780, du 28 septembre.

Conservation des jus de betteraves, des betteraves, pommes de terre, etc. Procédé. Derue, représenté par Armengaud aîné. B. 114823, du 3 octobre.

Conservation du sucre contenu dans la pulpe de la betterave, par la dessiccation. Massignon, représenté par Desnos. B. 114835, du 3 octobre.

Conservation des viandes. Perfect. dans les procédés de préparation, de réfrigération et de conservation des viandes à l'état frais. Scollay, représenté par Gay. B. 115073, du 16 octobre.

Conservation des œufs. Procédé Berg, représenté par Armengaud jeune. B. 115779, du 30 novembre.

Conservation des matières organiques animales par le borate d'alumine. Poussier, représenté par Armengaud jeune. B. 115967, du 12 décembre.

Conservation par injection des échalas de vigne et de tous les bois employés dans les parcs aux huîtres. De Marliave, représenté par Mennons. B. 115835, du 2 décembre.

Conserve de crême. Sa fabrication. Nozières, élisant domicile chez Lecorne, La Ville, en Bois, commune de Chantenay (Loire-Inférieure). B. 115734, du 2 décembre.

Conserves comprimées de farines, fécules, grains, graux, etc. Bloch, boulevard Magenta, 37, à Paris. B. 112544, du 24 avril. Addition du 19 mai.

Construction des vases en platine exposés à la chaleur ou à des efforts (Perfect.). Prentice, représenté par Armengaud jeune. B. 113363, du 15 juin.

Corps gras. Perfect. à l'appareil raffinant les corps gras, avec application de l'acide phénique pour leur conservation. Combret, rue de Vaugirard, 25. B. 111162, du 21 janvier.

Corps gras. Procédé de moulage dans la fabrication de la stéarine. Morane, rue du Banquier Saint-Marcel, à Paris. B. 113058, du 26 mai.

Corps gras. Appareil de forme spéciale pour leur distillation. Morane jeune, rue Esquirol, 43, à Paris. B. 113059, du 26 mai.

Couleurs antiqnes oxydées sur cuivre, laiton ou autre métal estampé (Application). Neufeld, représenté par Desnos. B. 113126, du 27 mai.

Crémation. Appareil pour l'incinération ou la crémation des corps. Perissé, représenté par Thirion. B. 113195, du 2 juin.

Cuir. Perfect. dans l'apprêtage ou la préparation du cuir et mélange ou composé à cet usage. Tombs, représenté par Barrault, B. 111217, du 26 janvier.

Cuir. Moyens de transformation des peaux en cuir. Gaulard et Kesser, représentés par Armengaud aîné. B. 114597, du 16 septembre.

Cuir factice, dit *textile-cuir*, et ses applications. Suron, représenté par Barrault. B. 112259, du 5 avril.

Cuir. Procédé de fabrication. Chenon, representé par Desnos. B. 112479, du 18 avril.

Cuir assemblé. Nouvelle espèce de cuir fabriqué. Debruge, dit Lebaillif, représenté par Casalonga. B. 114526, du 12 septembre. Addition du 16 novembre.

Cuivrage du fer. Lecointre, boulevard Longchamps, 91, à Marseille. B. 112486, du 29 avril.

Cuivrage du fer. Lecointre, boulevard Longchamps, 91, à Marseille. B. 112486, du 29 avril.

Cuivre. Perfect. aux procédés d'extraction et d'affinage et aux appareils employés à cet effet. Stella, représenté par Bonneville. B. 111382, du 8 février.

D

Damasquinure et incrustation en or et argent sur le fer, l'acier et autres métaux. Perfect. Zuloga, représenté par Monnons. B. 114418, du 2 septembre.

Débris et déchets réfractaires ayant ou non servis et hors d'usage. Moyen de les utiliser et de les régénérer. Carvès, rue de Paris, 1, à Saint-Etienne (Loire). B. 114991, du 19 octobre.

Dégraissage des déchets de laines grasses. Lalouet de Sourdeval, représenté par Desnos. B. 111802, du 4 mars. Addition du 11 et 23 mai.

Dégraissage et lavage des chiffons et matières filamenteuses et textiles au moyen du sulfure de carbone, des hydrocarbures, etc. Système d'appareils employés à cet effet. Lalouet de Sourdeval, représenté par Desnos. B. 112824, du 10 mai.

Dépôts galvaniques. Procédé pour les rendre compactes, adhérents et capables de préserver de l'oxydation les métaux qui en sont recouverts, particulièrement le fer, l'acier et la fonte. Peyret, à Lourdes (Hautes-Pyrénées). B. 111445, du 17 février.

Désincrustations des chaudières à vapeur. Composition dite *tartrifuge*. Tronite et Ducoux, à Bordeaux. B. 111584, du 2 mars.

Désinfectants solides et liquides. Jones, représenté par Bletry frères. B. 112624, du 9 mai.

Destruction des gribouris, écrivains ou rougeots, dévastateurs de la vigne. Renaud-Gauthier, élisant domicile chez Royer, à Mâcon (Saône-et-Loire). B. 113256, du 13 juin.

Désulfuration des lessives de soude. Thomas, représenté par Bonneville. B. 111252, du 29 janvier.

Détissage chimique. Gaudchaux-Picard, rue Lafitte, 10. B. 115090, du 29 octobre, et utilisation des matières animales en provenant. B. 115091. Addition du 10 novembre.

Distillation par conductibilité métallique et division des matières. De Craponne, cours Boyard, 2, à Lyon. B. 111988, du 23 mars.

Diviseur universel à l'usage des grains, graines, farines, minerais, etc. Caramija, Maugé et Teppaz, représentés par Desnos. B. 111092, du 17 janvier.

Dorure et argenture. Procédé Rein, rue de la Chapelle, 14, à Paris. B. 111148, du 21 janvier.

Dorure inaltérable sur bois. Haguenauer, représenté par Armengaud jeune. B. 112722, du 6 mai.

Dynamite. Diverses préparations ayant trait à la fabrication de la poudre de dynamite. Ibos, rue du Bac, 36. B. 114568, du 15 septembre.

E

Eau de javelle. Procédé économique de fabrication d'extrait et d'eau de javelle. Millot, rue de la Mare, impasse Sainte-Croix (Châlon-sur-Saône). B. 111505, du 17 février.

Eau merveilleuse qui remet à neuf le cuivre, le zinc, l'étain, et, en général, tous les métaux. Buffelan, à Ruffec (Charente). B. 113337, du 22 juin.

Eau de mer. Conservation au moyen de filtres, et emploi de cette même eau de mer à divers usages. Roblin, rue aux Ours, 53, à Paris. B. 115538, du 16 novembre.

Eau oxygénée. Son application au blanchiment des cordes harmoniques. Louvet et Kokn, quai de Javel, 35, à Paris. B. 115665, du 23 novembre.

Eaux de vie de marc. Procédé simple et économique pour en augmenter le rendement et la qualité, et transformer les résidus en engrais excellent, Schmitt, représenté par Armengaud jeune. B. 111549, du 17 février.

Eaux. Moyens de traiter les eaux contenant de l'ammoniaque, d'autres gaz ou essences, pour en extraire les parties utiles. Knab, avenue de Paris, 202, à Saint-Denis (Seine). B. 112459, du 18 avril.

Eaux. Perfect. dans la purification et la décoloration des eaux sales et des eaux qui été employées au lavage du plomb et autres minerais. Wollaston, représenté par la dame Jolley, élisant domicile chez le Consul belge, à Lille (Nord). B. 112804, du 26 mai.

Eaux de vidange. Perfect. dans leur traitement. Hillé, représenté par Sautter. B. 114762, du 29 septembre.

Eaux vannes de toute provenance. Emploi des liqueurs provenant du lessivage des cendres pyriteuses lignites, ou cendres sulfureuses, soit faibles, soit concentrées, pour l'épuration et la décomposition des eaux vannes. Houzeau, Devédeix et Holden, élisant domicile chez Dumas, rue de Bercy, 149, à Paris, B. 114901, du 7 octobre.

Eaux des égouts des villes et eaux industrielles. Procédé d'épuration. *Les mêmes*, représentés par Desnos. B. 115332, du 3 novembre.

Eaux d'égouts et de vidanges. Perfect. dans l'épuration ou la désinfection et dans la préparation des désinfectants. White, représenté par Sautter. B. 116240, du 30 décembre.

Eaux minérales artificielles. Appareil continu fabriquant, réfrigérant, filtrant, épurant et électrisant les eaux minérales artificielles de toutes compositions. Nitot, représenté par Caron. B. 113001, du 26 mai. Additions des 2 et 18 août, du 27 novembre.

Éclairage nouveau ayant pour but d'obtenir des portraits instantanés dans les galeries photographiques. Fouquet, passage Pommeraye, à Nantes. B. 111101, du 1er février.

Éclairage. Transformation des matières résineuses en liquides pouvant servir à l'éclairage. Guillemare, Labarthe et Pallas, à Sabres (Landes). B. 112590, du 1er mai.

Électricité. Moyens de fabrication des charbons servant à produire et à employer l'électricité. Carré, élisant domicile chez Carré, rue d'Assas, 24, à Paris. B. 111064, du 15 janvier.

Électricité. Éclairage électrique par de nouveaux modes d'emploi des conducteurs incandescents, et appareils y relatifs. Reynier, rue Pierre-Levée, à Paris. B. 111084, du 17 janvier.

Électricité. Électro-aimant. Jablochkoff, élisant domicile chez Breguet, quai de l'Horloge, 39. B. 111535.

Électricité. Électricité-dynamique-générateur. Leclanché, représenté par Barbier, rue Neuve-Fontaine-St-Georges, 9. B. 111670, du 26 février.

Électricité. Bobine électro-magnétique Billet, rue Châteaudun, 2, à Paris. B. 111816, du 7 mars.

Électricité. Nouvelles applications. Sanchez Facio, représenté par Leblanc et Pagès. B. 114183, du 14 août.

Élixir de Montmartre. Nouvelle liqueur. Rousset, rue de Balagny, 53. B. 113984, du 29 juillet.

Élixir tonique végétal. Soulié, à Cahors (Lot). B. 114347, du 30 août.

Émail transparent destiné à protéger les feuilles d'étain, etc., qui recouvrent le col des bouteilles de champagne et autres liquides et à leur conserver toujours leur brillant. Logette, à Ay (Marne). B. 115695, du 30 novembre.

Émaillage des murs construits au moyen d'un enduit coloré ou incolore rendu adhérent et pénétrant par sa fusion obtenue par la chaleur. De Romanet, représenté par Desnos. B. 111311, du 1er février. Addition du 15 avril.

Émaillage métallique sur les objets céramiques et en verre des métaux autres que ceux dits *nobles*, avec adhérence suffisante pour subir le gratte-boessage et le polissage et recevoir des dépôts galvaniques. De Romanet. B. 111312, du 1er février.

Émaillage du fer. Méthode et procédé. Niedringhaus, représenté par Desnos. B. 113323, du 14 juin.

Émaux grand feu. Leur application à la décoration des glaces et des miroirs. Alexandre, représenté par Desnos. B. 113104, du 27 mai.

Empoisonnement des fumiers et autres engrais en général, avec la pyrite en poudre, ainsi qu'avec ses produits qui sont l'eau pyriteuse, le sulfate de fer mixte, le sulfate de cuivre et les sels arsénieux. Charmet, à l'Arbresle (Rhône). B. 114360, du 1er septembre.

Encens phlogistique et torchère thurifère. Marty, rue des Châlets, 14, à Toulouse. B. 112399 et 112400, du 26 avril.

Encollage des chaînes de tissage. Perfectionnements. Vogel et Comp., représentés par Sée. B. 111716, du 8 mars.

Encollage pour fils de chaîne en laine. Poulin et Lord, représentés par Thirion. B. 111973, du 18 mars. Addition du 9 mai.

Encrier pneumatique. Teissonnière, rue des Vinaigriers, 59. B. 112372, du 10 avril.

Enduit élastique hydrofuge. Sonnerat, représenté par Touchet. B. 114578, du 15 septembre.

Engrais. Fabrication et applications de certains engrais. Chalon, élisant domicile chez Goux, rue Baudin, 23. B. 111027, du 11 janvier.

Engrais. Traitement des déchets de cuir, de la corne et d'autres matières animales azotées analogues pour en fabriquer des engrais par des procédés nouveaux. Lissagaray, représenté par Weil. B. 111080, du 14 janvier.

Engrais. Fabrication avec le sang. Vivien, représenté par Malin, à Thierret-Clary (Aisne). B. 111715, du 9 mars.

Engrais assimilable. Procédés de fabrication au moyen de cuir, déchets de cuir, plumes, et, en général, de matières azotées d'origine animale. Lissagaray, représenté par Weil. B. 113124, du 30 mai.

Engrais antiphylloxérique. Héritier, représenté par l'abbé Chevalier, boulevard du Nord, 8, à Lyon. B. 113939, du 2 août.

Engrais. Solidification des matières de vidange et leur transformation en engrais sous le nom de *guano français*. Guillaume, rue de Lyon, 14, à Paris. B. 115260, du 28 octobre.

Engrais. Procédé de transformation des matières stercorales en engrais. Gagnage, avenue Saint-Germain, 49, à Puteaux (Seine). B. 115687, du 24 novembre.

Engrais. Préparation et séparation à l'état d'engrais chimiquement purs, de l'acide phosphorique et de la protéine contenus dans les os. Duponchel, à Montpellier. B. 115720, du 1er décembre.

Engrais perfectionné. Fabrication. Guillemin, représenté par Faugé. B. 115825, du 2 décembre.

Engrais fertilisant pour la vigne et l'agriculture, et propre à la destruction du phylloxera, dit *engrais* ou *guano européen*. Bidet, représenté par Dumas. B. 116074, du 20 décembre.

Enluminure diaphane à effet de perle, de nacre, d'haliotide, de métaux de toutes nuances, appliqué aux bordures de papier à lettres, enveloppes, cartes de visite, cartes à boutons, papiers et carton de fantaisie, etc., etc. Bouneau, rue Meslay, 39. B. 111158, du 22 janvier.

Épaillage chimique des tissus de laine par la voie sèche. Delamare fils et Comp., rue de Buffon, 12, à Elbeuf. B. 112385, du 21 avril.

Épaillage chimique des tissus. (Perfect.). Herland et Guézenac, représentés par Armengaud aîné. B. 112990, du 20 mai.

Épaillage chimique des laines brutes, etc. Emploi du sulfate d'ammoniaque dans les opérations dites *époutilage* ou *épaillage*. Berenger, rue du Cours, 51, à Elbeuf. B. 114485, du 9 septembre. Addition du 14 novembre.

Épaillage chimique des laines, soies, plumes, etc. Procédé de neutralisation par voie des sels insolubles des acides employés pour cet épaillage. Durand, rue Desmonts, 3, à Elbeuf. B. 114895, du 9 octobre.

Épaillage chimique et désacidulation des laines, chiffons de laine et tissus. Wastiaux père et fils, représentés par Desnos. B. 116239, du 29 décembre.

Épurateur spécialement destiné à la filtration des liquides. Dujardin, rue Palikao, à Lille, B. 114027, du 12 août.

Épuration des liquides. Dujardin, rue Palikao, à Lille. B. 114797, du 7 octobre.

Essence de térébenthine, dite *essence alumineuse*. Procédé de purification. Duroux, représenté par Autier. B. 112717, du 5 mai.

Essence dite *génevoise*, pour le nettoyage des rouages d'horlogerie. Simon, représenté par Armengaud jeune. B. 113098, du 27 mai.

Étoffes imprimées imitant le velours bouclé ou coupé, au moyen d'effets lumineux résultant de combinaisons de reliefs et de couleurs complètes par certains apprêts. Jembs, représenté par Barrault. B. 113486, du 24 juin.

Évaporation des dissolutions salines. Perfectionnements. Piccard, représenté par Sautter. B. 113224, du 6 juin.

Évaporation, division et dessiccation des matières pâteuses ou salines. Autier, rue du Bac, 40, à Paris. B. 114355, du 30 août.

Extincteur à acide carbonique. Hagele, représenté par Bonneville. B. 113807, du 19 juillet.

Extincteur des incendies. Liquide. Nony, rue du Lézard, 7, à Alger. B. 115068, du 18 novembre.

Extincteur. Composition du liquide. Jeanvoine, représenté par Desnos. B. 115095, du 19 octobre.

Extraction de la gomme laque et des matières résineuses contenues dans les rognures et débris de vieux feutres. Mayoux, représenté par Boulanger fils, rue Julien-Lacroix, 95. B. 114470, du 14 février.

Extraits condensés de légumes secs et céréales. Procédé de traitement. Eisler et Breden, représentés par Desnos. B. 113311, du 13 juin.

F

Faux brillants. Procédé de fabrication. Foulbœuf, représenté par Armengaud jeune. B. 114326, du 28 août. Addition du 6 septembre.

Fécule. Perfect. dans sa fabrication et dans les appareils employés. Gray, représenté par Dumas. B. 114927, du 10 octobre.

Fer. Perfect. dans la purification et l'amélioration de la qualité du fer dans le procédé du puddlage. Hay Thorne, représenté par Barrault. B. 111601, du 23 février.

Fer-blanc. Procédé de cristallisation de dessins variés et d'impression cristallisée sur fer-blanc. Société anonyme des forges de Montalaire et Normand, représentée par Armengaud jeune. B. 115871, du 5 décembre.

Fer et acier. Perfect. à leur puddlage. De Langlade, représenté par Armengaud aîné. B. 112460, du 15 avril.

Fer et acier. Procédé de raffinage et de compression ou condensation du fer ou de l'acier. Moyens et appareils qui s'y rapportent. Sellers, représenté par Armengaud aîné. B. 114612, du 16 septembre.

Fer ou acier puddlé. Perfect. dans la fabrication. Mitford et Lester, représentés par Mennons. B. 116158, du 23 décembre.

Fermentation par l'électricité. De Meritens, représenté par Armengaud aîné. B. 114968, du 11 octobre.

Feu. Perfect. dans les moyens d'éteindre le feu dans les édifices ou autres lieux. Mac Lennan et Davis, représentés par Desnos. B. 112531, du 20 avril.

Fibres végétales. Procédé pour leur donner une apparence soyeuse, et pour les préparer à recevoir certaines couleurs préparées elles-mêmes dans ce but. Butter, représenté par Dufréné. B. 115716, du 27 novembre.

Fibres végétales. Leur traitement dans le but de leur donner une apparence soyeuse et de les préparer à la teinture. Magner, représenté par Sautter. B. 115208, du 25 octobre.

Filés. Perfect. au mordancage, à la teinture et à l'encollage des filés. Baerlin, représenté par Armengaud aîné. B. 111454, du 12 février.

Fils électriques servant à l'éclairage électrique. Menier, représenté par Armengaud aîné. B. 116192, du 27 décembre.

Filtre par pression applicable aux lies de vin et tous autres liquides et matières. Denuelle, à Crêches (Saône-et-Loire). B. 110998, du 22 janvier.

Filtre nouveau. Delacour, représenté par Meslin et Boffard. B. 111129, du 20 janvier.

Filtre rotatif, à noir fin et à révivification dans le filtre même. Barbet et Guillaume, à Abbeville (Somme). B. 111190, du 28 janvier.

Filtre. Appareil de filtration, dit *filtre-Marix*, Marix, rue des Oyers, 8, à Lille. B. 113782, du 21 juillet.

Filtre. Applicable aux cafetières et aux appareils servant à la préparation d'extraits pharmaceutiques. Thésée, représenté par Guillet, place Cadet, 38, à Paris. B. 113919, du 26 juillet.

Filtre. Barbet et Guillaume, quai Jemmapes, 72. B. 113989, du 2 août.

Filtre presse continu pour jus de betteraves, huiles, cidres, raisins et toute autre matière ayant à la fois besoin d'un filtrage et de la pression. Tissot, rue Blaise, 9, à Paris. B. 114348, du 26 août.

Filtre épurateur destiné à épurer et filtrer les huiles d'olives, de graines, de poissons et autres, Crégut, aux Crottes, à Marseille. B. 114425, du 9 septembre.

Filtre siphon. Barthe, rue Saint-Esprit, 20, à Aix. B. 114849, du 3 octobre.

Filtre décanteur destiné aux eaux d'égouts et aux usages industriels. Langlet, à Reims (Marne). B. 114964, du 17 octobre.

Fixation des couleurs de toutes nuances sur les métaux. Procédé. Soguet, dit *Piquard*, représenté par Armengaud aîné. B. 114747, du 28 septembre.

Fleurs, feuilles, feuillages, roseaux, fruits, etc., artificiels. Perfectionnements dans leur fabrication. Ballin, représenté par Desnos. B. 114089, du 8 août.

Fonte des métaux précieux. Perfect. Cellier, représenté par Bardin. B. 111590, du 23 février. Addition du 8 juin.

Fonte de fer. Sa purification par l'électricité. Champion, représenté par Thirion. B. 114022, du 2 août.

Fonte brute. Amélioration de la qualité et de la facilité de son affinage en fer. Gersjacher, à Beaujeu (Haute-Saône). B. 114071, du 16 août.

Fonte. Transformation, sans fusion, en acier fin, de sa fonte, du fer, du métal-Bessemer, du métal-Martin et autres métaux provenant de l'affinage de la fonte. Kraft et Julien Sauve fils, représentés par Albert Cahen. B. 115728, du 28 novembre.

Fonte, fer et acier. Perfect. dans la fabrication. Stein, représenté par Dumas. B. 113820, du 18 juillet.

Fontes. Emploi de la vapeur d'eau à l'épuration des fontes et notamment des fontes phosphorées et sulfureuses. Servier et Feltgen, à Nancy. B. 113364, du 22 juin.

Fourneaux pour la fabrication des carbonates alcalins, des chromates et pour le traitement du cuivre. Perfectionnements. Mactear, représenté par Brandon. B. 115500, du 14 novembre.

Fours à évaporer et à incinérer les liquides salins. Bacqueville et Farinaux, rue Colbert, 113, à Lille (Nord), B. 110891, du 12 janvier.

Idem. Romein. 140, rue Solferino, à Lille. B. 110916, du 14 janvier.

Fours. Piccard, représenté par Sautter. B. 111575, du 19 février.

Frein électrique destiné à maîtriser instantanément et sans aucun danger les chevaux emportés. Faucher, rue de Seine, 56. B. 113181, du 3 juin. Addition du 26 août.

Froid. Perfect. aux procédés de production du froid. Carré, élisant domicile chez Velton, rue Bernard-du-Bois, à Marseille. B. 112614, du 10 mai.

Froid. Sa production par la détente de l'air au-dessous de la pression atmosphérique, avec ou sans compression préalable. Ancelin, 77, rue de la Butte-Chaumont. B. 113105, du 30 mai.

Froid. Moyen économique de l'obtenir et de l'appliquer à la conservation des viandes, denrées alimentaires et autres usages. Possoz, représenté par Lecuyer, rue du Dôme, 9, à Paris. B. 113391, du 17 juin.

Froid. Perfect. dans sa production et dans la fabrication de la glace, ainsi que dans les machines employées à cet effet. Gamgée, représenté par Armengaud jeune. B. 113542, du 29 juin.

Fromages. Conservation, amélioration et transformation du fromage de Lorraine, dit *Géromé-Valdenaire*, à Remiremont (Vosges). B. 114316, du 30 août.

Fruits et marrons confits. Méthode de fabrication. Dufrêne, représenté par Hébré. B. 116118 et 116119, du 21 décembre.

Fumigation au goudron, destiné à faire des fumigations sèches ou humides de goudron. Magnes-Lahens, rue des Couteliers, 24, à Toulouse. B. 113026, du 8 juin.

Fusion des métaux. Perfect. Revollier, Bietrix, Considère et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 111807, du 4 mars.

Futaille. Leur désinfection. Liquide. Philippe, à la Rochenard (Deux-Sèvres). B. 115670, du 30 novembre.

G

Gaz. Perfect. dans sa fabrication. Redwood, représenté par Sautter. B. 111248, du 28 janvier.

Idem. Perfect. à la fabrication et aux appareils employés pour cette fabrication. Aitken et Young, représentés par Dumas. B. 111320, du 3 février.

Idem. Procédés propres à améliorer la fabrication du gaz d'éclairage à la houille et le coke qui résulte de la carbonisation de la houille. Serve, rue Vaubecour, 41, à Lyon. B. 112011, du 29 mars.

Idem. Procédé de fabrication. Moreau, représenté par Jumas, à Bédarieux (Hérault). B. 112101, du 7 avril.

Idem. Perfect. dans la fabrication. Louttit, représenté par Guy. B. 112361, du 10 avril.

Idem. Perfect. dans la fabrication. Wanostrocht, représenté par Sautter. B. 112376, du 11 avril.

Idem. Perfect. dans la fabrication. Marriott, représenté par Desnos. B. 113054, du 23 mai.

Idem. Fabrication avec les hydrocarbures quelconques, pétrole, schiste, etc. Coignet, représenté par Barrault. B. 115121, du 19 octobre.

Idem. Perfect. dans sa fabrication. Sievier, représenté par Bietry frères. B. 115175, du 23 octobre.

Idem. Appareil destiné à la fabrication du gaz riche au moyen de la décomposition des hydrocarbures liquides par la chaleur. Système Maring et Mertz. Launoy, représenté par Caron. B. 115497, du 14 novembre.

Idem. Perfect. dans sa fabrication. Breittmayer, représenté par Roquet, rue Maubeuge, 26. B. 113305, du 15 juin.

Gaz. Sa fabrication économique. Ahlstræm, représenté par Armengaud jeune. B. 113923, du 27 juillet.

Idem. Perfect. dans sa fabrication. Redwood, représenté par Sautter. B. 114181, du 14 août.

Idem. Amélioration dans sa production. Picot de la Peyrouse, représenté par Bonneville. B. 114478, du 6 septembre.

Idem. Son épuration par l'absorption des acides libres qu'il contient. Mallet, représenté par Desnos. B. 113453, du 23 juin.

Gaz dit *Tiers*, et appareil destiné à le produire. Aube, avenue Colbert, 5, à Toulon. B. 115679, du 30 novembre.

Gaz animal. Fabrication d'un gaz provenant de la distillation des os, des matières fécales, et, en général, de toute matière animale, et son application à l'éclairage et au chauffage. Anthony et de Soulages, faubourg des Minimes, 75, à Toulouse. B. 114354, du 2 septembre.

Galvanoplastie. Son application sur toutes les pipes en général. Conrad et Chauvière, rue Saint-Honoré, 39. B. 112382, du 12 avril.

Galvanoplastie. Son application aux cadrans de montres, pendules, horloges, etc. Melot, rue de l'Arbre-Sec, 40. B. 114008, du 2 août.

Glace. Perfect. dans sa fabrication et dans les appareils et moules propres à cette fabrication. Gamgée, représenté par Armengaud jeune. B. 112527, du 22 avril.

Glace. Appareil à fabriquer de la glace claire et transparente. Société anonyme dite *Barmer, Roheis, Fabrik*, représentée par Armengaud aîné. B. 113428, du 21 juin.

Glucose. Fabrication à l'état concret, parfumé et coloré. Blieck et Comp., représentés par Desnos. B. 113533, du 29 juin.

Glucose. Procédé de fabrication d'un glucose ou sucre non cristallisable très-riche, au moyen d'une substance amylacée. Schuhmann, représenté par Armengaud jeune. B. 114545, du 11 septembre. Addition du 14 octobre.

Glycérine minéralisée pour la toilette. Rivaud, représenté par Dumas. B. 114875, du 6 octobre.

Goudron insecticide du phylloxera et des punaises. Perès, à Batna (Constantine). B. 115233, du 11 août.

Graisse à voiture et à engrenages. Germain, représenté par Sée. B. 114669, du 28 septembre.

Gravure chimique en relief des caractères ou dessins lithographiques sur zinc, sans fond ou sur fond de couleurs quelconques. Barbier, Grande-Rue, 45, à Dôle (Jura). B. 115180, du 26 octobre.

Grisou. Appareil destiné à signaler sa présence dans les galeries des mines, et à le détruire au fur et à mesure de sa production. Du Rieux, à Lille. B. 112056, du 5 avril. Addition du 12 avril.

Guérison de certains accidents ou maladies. Ensemble de moyens thérapeutiques spéciaux. Medici, représenté par Casalonga. B. 114242, du 6 juillet.

H

Heliochalcographie ou nouvelle application des procédés photographiques, uniquement à l'usage des graveurs sur métaux. Lucas, rue Scheffer, 25. B. 115066, du 16 octobre.

Houblon. Procédé d'emploi dans la fabrication de la bière. Vandenbroucque, à Bourboug (Nord). B. 114253, du 29 août.

Huile dite *huile-Petrel et Comp.*, destinée à la destruction des punaises, cafards et autres insectes. Cheval et Petrel, rue Ravez, 3, à Lyon. B. 112155, du 11 avril.

Huile essentielle spéciale et vernis résultant de la même opération. Lepercq d'Halluin, représenté par Desnos. B. 112825, du 8 mai. Addition du 29 juillet.

Huiles. Améliorations dans leur clarification. Delecourt, à Lille. B. 113638, du 12 juillet.

Huiles lourdes de goudron. Application spéciale nouvelle comme antiincrustant du *cresytoleum* ou de l'*alcaloïde* formé par l'ensemble des carbures phéniques constituant cette série si dense des produits du goudron dits *huiles lourdes*. Luques, rue de Rivoli, 83. B. 110977, du 6 janvier.

Hydrocarbures de goudron et des amines qui en dérivent. Fabrication économique. Lefèvre, avenue de Villiers, 110, à Paris. B. 115429, du 9 novembre.

Hydrocarbures et produits carburés. Méthode générale d'oxydation. Herrain et Morel, rue Decamps, 27, B. 115956, du 11 décembre.

I

Impression. Nouveau mode d'impression et ses applications. Bloch, représenté par Mathieu, boulevard Voltaire, 71. B. 112516, du 21 avril.

Impression directe et durable en une ou plusieurs couleurs sur verre, porcelaine, métaux, etc. Hener et Comp., représentés par Desnos, boulevard Voltaire, 71. B. 113048, du 23 mai.

Impression autographique. Perfect. Edison, représenté par Brandon. B. 112719, du 6 mai.

Impression en couleurs sur papier, tissu ou autres matières. Radde, représenté par Armengaud aîné. B. 113422, du 22 juin.

Impression des couleurs sur les tissus, papiers, etc., et machine combinée pour l'emploi de ce procédé. Bœringer, représenté par Desnos. B. 114357, du 31 août.

Impression photographique. Perfect. Johnson, représenté par Brandon. B. 114467, du 6 septembre.

Impression sur verre, dit *lithoglytique*. Guesnu, représenté par Armengaud aîné. B. 114697, du 23 septembre.

Impression et application en couleurs, or et argent, sur galons, lacets et tresses de laine et de soie. Pauthier, rue Bridaine, 8. B. 115173, du 21 octobre.

Impression multicolore des matières textiles. Six, représenté par Sée. B. 115240, du 3 novembre.

Impression polychromique, instantanée, s'appliquant à tous les genres de presses. Couperic, rue de Lancry, 59 *bis*. B. 115385, du 9 novembre.

Impression métallique mate et brillante, solide, sur tulle et étoffes de toutes espèces. Bozon, représenté par Armengaud jeune. B. 110994, du 8 janvier.

Impressions lithographiques, chromo-lithographiques, typographiques, photographiques, etc., sur feuilles métalliques minces, et leurs applications variées Amieux frères, représentés par Desnos. B. 112410, du 12 avril.

Imperméabilité des articles à l'air et à l'eau. Perfect. Macintosh et Boggelt, représentés par Desnos. B. 115030, du 14 octobre.

Incombustibilité de meubles et coffres-forts. Bonnardot, rue Neuve, 17, à Reims (Marne). B. 113535, du 3 juillet.

Incrustation et solidification à froid des métaux et des couleurs sur les cristaux, le verre et les pâtes céra-

miques. Sauvestré et Henry, rue de la Santé, 9. B. 111020, du 10 janvier.

Incrustations des chaudières à vapeur. Moyen mécanique pour les prévenir et les détruire quand elles existent. Lebée, représenté par Cattet, rue du Sentier, 20. B. 111077, du 17 janvier.

Incrustations des chaudières à vapeur. Application de la glycérine et de l'acide tannique sous la dénomination de *glycérolés* et *glycérés* de tannin. Millot, rue du Commerce, 88, à Paris. B. 112462, du 15 avril.

Indigo. Procédé permettant de retirer l'indigo perdu dans les eaux de lavage ou les lessives de fouleries de draps. Lalouel de Sourdeval, représenté par Desnos. B. 111899, du 14 mars.

Injection de la vapeur pour la dessiccation et coloration des bois. Agasse, représenté par Sinoquet aîné. B. 111684, du 3 mars.

Injection. Son application à la combustion des solides pulvérents, des gaz et des liquides. Borgnet et Demanet, représentés par Barrault. B. 111955, du 20 mars. Addition du 20 mai.

Ivoire factice, dit *ivoirète*. Sieger, représenté par Brandon. B. 115972, du 11 décembre.

J

Jus. Procédé d'épuration des jus, sirops et mélasses de betteraves et de cannes, par extraction partielle ou totale des sels contenus dans ces jus et sirops. Pieron, à Avion (Pas-de Calais). B. 112765, du 19 mai.

Jus. Extraction dans le vide des jus des plantes saccharifères, cannes, bagasse, betteraves etc. Clarification, épuration et filtration dans le vide des liquides sucrés. Martin, élisant domicile chez Letainturier, rue de la Compagnie, 42, à Saint-Denis (île de la Réunion). B. 112960 et 112961, du 17 décembre 1875. Addition du 29 novembre.

Jus de betteraves. Perfect. apportés à l'extraction ayant pour résultat d'en augmenter le rendement. Le Banneur, à Dorignès-les-Douai (Nord). B. 114090, du 16 août.

Jus sucrés et mélasses. Perfect. dans leur traitement. Gillard, représenté par Armengaud aîné. B. 114829, du 2 octobre.

Jus sucrés. Procédé de décoloration et de purification de tous jus sucrés et sirops, au moyen de l'aluminate de baryte ou de tout autre aluminate alcalino-terreux soluble. Geistodt et Plicque, représentés par Desnos. B. 115459, du 13 novembre. Addition du 23 novembre.

Jus sucrés. Appareil pour l'épuration des jus sucrés et autres, par l'électricité. Legru fils et Sencier, représentés par Dumas. B. 115338, du 3 novembre. Addition du 11 novembre.

Jus sucrés ou liquides sucrés. Moyen de traitement. Knab, élisant domicile chez Houzean, à Reims. B. 115757, du 4 décembre.

Jus sucrés. Méthode de traitement. Basset, rue des Dames, 60, à Paris. B. 115975, du 14 décembre.

L

Laine. Perfect. à un mode de traitement de la laine sous toutes ses formes, applicable à toutes les opérations dans lesquelles on fait agir chimiquement des liquides et des gaz, principalement en vue de la purifier. Raulin, rue Gay-Lussac, 47. B. 111608, du 22 février. Addition du 25 avril et 22 juillet. Second brevet pris le 29 novembre, 115643, chez Fournery, à Vallerangue (Gard).

Laine. Lavage et extraction des matières contenues dans les eaux provenant de la laine brute, etc. Marix, à Lille. B. 115097, du 25 octobre.

Idem. Procédé de lavage et de dégraissage de la laine. Puech, frères, à Mazamet (Tarn). B. 115345, du 9 novembre.

Idem. Moyen d'extraction des savons, matières grasses contenues dans les eaux provenant du lavage de la laine. Knab et Fournier, représentés par Desnos. B. 115364, du 7 novembre. Addition du 20 novembre.

Idem. Composition destinée à remplacer l'huile dans la préparation de la laine pour la filature et autres usages industriels. Scharr, représenté par Leblanc et Pagès. B. 113819, du 18 juillet.

Idem. Moyen de la blanchir, ainsi que la soie, etc. Knab et Fournier, représentés par Desnos. B. 115926, du 9 décembre.

Idem. Perfect. dans la préparation de la laine, du coton, de la soie et autres matières semblables pour en extraire les fibres végétales et les nettoyer. Rydill, représenté par Bardin. B. 114439, du 4 septembre.

Lampe gazogène à l'usage des émailleurs, opticiens, bijoutiers et chimistes. Montoriel, élisant domicile chez Fournier, rue Commines, 4, à Paris. B. 112202, du 1er avril.

Lampe de sûreté pour les mines. Catelan et Rolland, représentés par Delorme. B. 113272, du 21 juin.

Lampe électrique. Chéréméteff et Fontaine, représentés par Barrault. B. 113339, du 16 juin.

Lampe à lumière électrique. Mignon et Rouart, rue Oberkampf, 151. B. 115368, du 6 novembre.

Lampe à esprit de vin dite *lampe expéditive*. Martin, représenté par Guy. B. 115430, du 9 novembre.

Lampe de sûreté destinée aux ouvriers travaillant aux mines à grisou. Dalverny et Raymond, à Rochessadoule, commune de Robiac (Gard). B. 114361, du 4 septembre.

Lampe électrique. L.-E. Jablochkoff, quai de l'Horloge, 39. B. 112024, du 23 mars. Addition du 16 septembre, 2 octobre et 21 novembre.

Laque de chine. Composition et emploi d'une nouvelle matière agglomérée propre à la fabrication de tous objets dits *articles de Paris* ou portant le nom de *laque de chine*. Plancon, avenue de Gravelle, 12, à Charenton (Seine). B. 113586, du 1er juillet.

Lave volcanique et basaltes ou roches basaltiques, leur fusion et application à certaines industries. Mocquard, rue Monsigny, 1. B. 114243, du 22 août.

Lenstique. Nouvelles applications de cet arbre à l'industrie, consistant à en extraire par décoction, distillation ou emploi de réactifs, des matières tinctoriales, des résines, de l'acide tannique, des huiles essentielles, etc. Berger, à Alger. B. 112777, du 9 mai.

Levûre. Procédé perfectionné de conservation. Jirgensin, représenté par Barrault. B. 113647, du 6 juillet.

Levûre. Produit dit *extrait de levûre*, destiné à régulariser et à limiter la fermentation panaire. Leleu, élisant domicile chez Delmoitiez, hôtel du Commerce et de Bellevue, à Lille (Nord). B. 113837, du 27 juillet.

Levûre. Procédé de fabrication de levûre appliqué à la fermentation des mélasses et des sucres. De Meulemcester, rue de la Brasserie, 1, à Lille. B. 114207, du 23 août. Addition du 23 novembre.

Levûre. Procédé de fabrication. Herbaut, à Faumont (Nord). B. 114929, du 16 octobre.

Ligneux, lignites, houilles, schistes et autres solides.

Leur distillation avec le concours du vide, comme adjuvant de la chaleur. Gillet et fils, représentés par Feuillat, B. 116258, du 30 décembre.

Liqueur. Genre Bitter. Buffière-Magnaux et Mourget, représentés par Armengaud aîné. B. 114423, du 5 septembre.

Liqueurs. Système de fabrication. Mazille, représenté par Autier. B. 116224, du 28 décembre.

Liquide désinfectant. Fabrication. Pottier, représenté par Armengaud jeune. B. 114774, du 29 septembre.

Liquides sucrés et autres. Procédé d'épuration par l'électricité et appareil *ad hoc*. Legru fils et Sencier, représentés par Dumas. B. 115335 et 115336, des 2 et 3 novembre.

Litho-galvanoplastie. Système de décoration et d'impression des métaux. Baral et Trottier, représentés par Guy. B. 116244, du 30 décembre.

Lumière électrique. Régulateur. Chardin, place Dauphine, 21, à Paris. B. 111921, du 17 mars.

Lumière électrique. Appareils destinés à l'obtenir régulière et de très-longue durée Lontin et Bertin, représentés par Desnos. B. 113190, du 3 juin. — Autre brevet pour le même objet, 113223, du 6 juin. — *Idem*. B. 115028, du 14 octobre. Addition du 29 décembre.

Lumière électrique. Sa production à l'aide des liquides ou des corps liquefiables. Furno, rue du Chevaleret, 28, à Paris. B. 112526, du 21 avril.

Lumière électrique. Disposition de courants destinés à l'éclairage. L.-E. Jablochkoff, représenté par Armengaud jeune. B. 115793, du 1er décembre.

Lumière oxhydrogène. Sa production et son emploi. Gauduin, rne de la Roquette, 130. B. 116084, du 19 décembre.

Lustrine. Composition chimique pour le dépiquage des peaux, des gants, des soieries, des velours et des maroquineries fines. Raffin, cours Berrait, à Grenoble. B. 115902, du 13 décembre.

M

Macadam. Pavé ou moellon artificiel. Gellerat, représenté par Touchet. B. 113610, du 3 juillet.

Machines. Dynamo-électriques. Perfect. Lontin, représenté par Desnos. B. 111043, du 13 janvier. Addition du 29 juin.

Machines dynamo et magnéto-électriques. Perfect. Lontin et Comp., représentés par Desnos. B. 115029, du 14 octobre. Addition du 29 décembre.

Machines magnéto-électriques. Perfect. Weston, représenté par Meslin-Boffard. B. 115444, du 10 novembre.

Machines électro-magnétiques destinées à produire une force motrice. Cole, représenté par Dufréné. B. 115587, du 20 novembre.

Machines magnéto-électriques à courants alternatifs. L.-E. Jablockoff, représenté par Armengaud jeune. B. 115829, du 2 décembre.

Machines à imprimer sur tissus et papiers, etc., à nn nombre quelconque de couleurs, à organes moteurs fixes et presseurs variables. Schlumberger fils et Ce, représentés par Armengaud jeune. B. 112933, du 17 mai.

Machines à graver. Perfect. Guerrant, représenté par Barrault. B. 114728, du 27 septembre.

Machines magnéto-électriques d'induction. Bazin, rue St-Martin, 146. B. 112246, du 5 avril.

Maltage des grains. Procédés. Puvrez, rue d'Isly, 35, à Lille. B. 112664, du 1er mai.

Maltage atmosphérique et frigorifique à air libre et sans cesse renouvelé. Marbeau, Port du Canal, 22, à Dijon. B. 114966, du 12 octobre.

Marais salants. Procédé de construction. Roulleau, passage du Renard, 14, à Paris. B. 114679, du 21 septembre.

Marque du linge spécialement et de toutes les substances organiqnes. Procédé. Fargue, représenté par Desnos. B. 111297, du 29 janvier.

Marqueterie (Imitation). Alberty, représenté par Patte, rue Lafayette, 83 *bis*. B. 112905, du 15 mai.

Mastic ou enduit hydraulique. Machabée père et Ce, représentés par Desnos. B. 112729, du 6 mai.

Mastic de minium. Sa fabrication. Bonneville et Ce, boulevard Magenta, 46. B. 113237, du 10 juin.

Mastic bitumineux. Gellerat, représenté par Touchet. B. 113612, du 3 juillet.

Mastic calorifuge. Carret, représenté par Dumas. B. 116144, du 23 décembre.

Mastic calorifuge-franco-universel. Bruno et Magniat, représentés par D'Aubreville, rue Trévise, 22. B. 111062, du 17 janvier.

Matériaux de contruction, tels que . pierres et marbres artificiels, tuiles, briques, carreaux, conduites, dalles, dallages, etc. Procédé de fabrication. Paul, rue de la Terrasse, 11, à Paris, B. 114972, du 11 octobre.

Matière grasse propre à nettoyer et lubrifier les métaux et particulièrement les armes de guerre. Cogniet, rue Pigalle, 18. B. 112381, du 11 avril.

Matière colorante, extraite du goudron végétal. Société dite *chemische fabrik Echter Farben action gesellschaft*, représentée par Armengaud jeune. B. 111746, du 3 mars.

Matières colorantes. Perfect. dans leur production pour la teinture et l'impression. Wolf et Betley, représentés par Armengaud aîné. B. 111319, du 1er février.

Matières colorantes nouvelles. Nilm, Bouchardat et Girard, rue des Ecoles, 20. B. 113695, du 7 juillet. Addition du 27 juillet et du 25 septembre.

Matières colorantes. Méthode pour obtenir des couleurs par le traitement chimique de la houille. Meuset, représenté par Armengaud aîné. B. 114407, du 2 septembre.

Matières aurifères et argentifères. Nouveau traitement de ces matières. Allain, rue Sabaterie, 10, à Allais (Nord). B. 113956, du 7 août.

Matières filamenteuses. Mode de traitement des écorces des plantes de la nature du mûrier, susceptible de fournir ces matières. Bourau, 10, rue Grange-Batelière. B. 115120, du 19 octobre.

Mercure. Moyen de l'employer dans la confection des manomètres, baromètres et thermomètres. Knab, voirie de Bondy (Seine). B. 111967, du 21 mars.

Métal blanc nouveau, dit *silverine*. Composition et fabrication. Déposable par la pile directement sur tous métaux quelconques et avec lequel on peut en outre faires des objets massifs. Grégoire, rue du Faubourg-Saint-Jean, 2, à Nancy. B. 115394, du 14 novembre.

Métal nouveau obtenu au moyen de la fusion des rognures de fer blanc. Larocque, rue de Lyon, 9, à Paris. B. 111142, du 19 janvier.

Métallisation décorative des marbres de toutes nuances. pierre, granit, porphyre, albâtre, terre cuite, stuc, ciment par l'emploi de la pile, et coloration métallique des mêmes matières. Bourdon, représenté par Desnos. B. 111223, du 27 janvier. Addition du 21 décembre.

Métallisation. Son application en tous métaux aux verres et cristaux décorés de couleurs vitrifiables, mates et transparentes. Lorémy, r. de Charonne, 102, à Paris. B. 113839, du 21 juillet.

Métaux et alliages métalliques. Perfect. dans la production et dans les procédés employés à cet effet. Hollway, représenté par Desnos. B. 114269, du 23 août.

Microscope solaire pour l'examen des papillons dans les grainages séricicoles cellulaires. Malzac, à Alais (Gard). B. 112629, du 10 mai.

Minerais de plomb. Perfect. dans leur traitement et la séparation des métaux contenus dans lesdits minerais et aussi dans la production de l'acide sulfurique. Fitzgerald, représenté par Desnos. B. 111006, du 10 janvier.

Minerais de zinc et autres matières zincifères. Traitement par voie humide. Thomas, représenté par Bonneville. B. 111253, du 29 janvier.

Minerais d'or et d'argent et plombs argentifères. Méthode pour séparer l'or et l'argent au moyen de la litharge et du zinc. Compagnie générale des mines de Gênes, représentée par Guidasci, rue Ségurane, 8, à Nice (Alpes-Maritimes). B. 111754, du 16 mars.

Minerais. Perfect. dans les appareils à pulvériser les minerais et à amalgamer les métaux que ces minéraux contiennent. Fryer, représenté par Thirion. B. 112555, du 24 avril.

Minerais et matières contenant des métaux. Méthode destinée à leur traitement. Ruch, rue Sévigné, 29. B. 113259, du 10 juin.

Minerais silicatés de cuivre, nickel, cobalt, simples ou composés. Leur mode de traitement par voie humide en vue de l'obtention des sels métalliques ou des métaux correspondants. Kamienski, rue Nollet, 46, à Paris. B. 113903, du 24 juillet.

Minerais de fer. Traitement direct et fabrication de l'acier. Perfect. Siemens, représenté par Armengaud aîné. B. 114613, du 16 septembre.

Minerais. Application de l'acide sulfureux au traitement des minéraux et minerais carbonatés de toutes sortes, notamment des phosphates minéraux et matières phosphatées, et procédés et appareils employés à cet effet. Boussand, 80, rue Gay-Lussac. B. 115682, du 24 novembre.

Minerais. Procédé et appareil combinés pour reduire les minerais métalliques. Blair et Ireland, représentés par Armengaud jeune. B. 116173, du 26 décembre.

Moteur électrique. Bazin, rue Saint-Martin, 146. B. 115976, du 14 décembre.

Moteur magnétique, destiné à remplacer tout moteur mécanique ou animé. Bonnot et Frette-Damicourt, avenue de Wagram, 58. B. 116207, du 29 décembre.

Moteur électro-magnétique. Perfect. Egger, représenté par Brandon. B. 115754, du 28 novembre.

Mouts. Mode d'extraction et de traitement de la partie solide des mouts dans la distillation des grains. Billet et Hamoir, à Marly (Nord). B. 114983, du 19 octobre. Addition du 20 décembre.

N

Navires ou bâtiments. Perfect. dans leur recouvrement pour les protéger de l'incrustation ou de l'adhérence des matières organiques et de la corrosion. Field, représenté par Barranlt. B. 115722, du 28 novembre.

Néttoyage des étoffes. Liquide dit *patagine Patrelle*. Patrelle, avenue du Garde-Chasse, 16, aux Lilas-Romainville (Seine). B. 114806, du 30 septembre.

Nickel. Fabrication en grand du nickel et de ses alliages. Le nickel étant tiré de ses oxydes, silicilates ou sels en général naturels ou artificiels. Garnier, représenté par Santaville, boulevard Magenta, 35. B. 111532, du 15 février. Addition du 21 février. Addition du 4 avril.

Nickel. Procédés de traitement par voie humide des minerais de nickel magnésiens. Christofle et Bouilhet, rue de Bondy, 56. B. 111591, du 22 février. 2me B. 112182, du 1er avril. 3me B. 112379, du 11 avril. Addition du 20 mai.

Nickel. Perfect. dans le traitement des minerais ou alliages de nickel. Mason et Parkes, représentés par Armengaud jeune. B. 112661, du 29 avril.

Nickel. Traitement du silicate de nickel, découvert à la Nouvelle-Orléans. Rousseau, rue de Douai, à Paris. B. 112735, du 6 mai.

Nickel. Son application comme préservatif de l'oxydation et comme enduit conservateur aux outils employés dans la céramique, aux formes en tôle pour raffineries, aux cuvettes photographiques, aux moules à chocolat, etc., et particulièrement aux outils de verrerie et de cristallerie. Clemandot, représenté par Desnos. B. 113108, du 29 mai.

Nickel. Traitement métallurgique par voie sèche des minerais oxydés de nickel. Hessel, rue St-Denis, 5. B. 115725, du 25 novembre.

Nickel. Procédé de traitement des résidus de nickel et autres métaux, par la voie sèche. Charpentier et Mallié, rue St-Médard, 29, à Paris. B. 116078, du 20 décembre.

Nitrate d'ammoniaque. Procédé chimique ayant pour objet la production simultanée de ce sel et du bicarbonate de soude ou de potasse. Lesage et Ce, représenté par Parent, rue de Richelieu, 110. B. 111144, du 20 janvier.

Noir animal. Procédé de revivification. Champion, représenté par Thirion. B. 111426, du 10 février.

Noir animal. Séparation de chaux du noir animal au moyen de l'acide carbonique, sans l'emploi d'acide hydrochlorique. Krieger, représenté par Armengaud aîné. B. 112027, du 23 mars.

Noir animal. Procédé de revivification. Lamboi et Vandesmet, représentés par Thirion. B. 112233, du 3 avril.

Noir direct. Matière tinctoriale. Rave, représenté par Desnos. B. 112497, du 19 avril.

Noir. Genre de fabrication de couleur noire. Mazet (hors barrière). Fontgiève, 3, à Clermont-Ferrand. B. 112561. du 4 mai.

Noir d'aniline. Perfect. dans le traitement des tissus imprimés ou teints en noir d'aniline. Orr, représenté par Armengaud aîné. B. 115003, du 13 octobre.

Noir d'aniline inaltérable. Production en teinture et impression. Grawitz, représenté par Desnos. B. 115160, du 21 octobre.

Noir d'aniline des tissus de laine. Procédé de teinture. Chalamel et Comp., représentés par Armengaud jeune. B. 116043, du 18 décembre.

O

Outremer pourpre et outremer brun. Matière ou substance colorante applicable aux arts et à l'industrie. Guimet, représenté par Feuillat. B. 110903, du 6 janvier 1876.

Outremer vert et outremer jaune. Guimet, représenté par Feuillat. B. 110904, du 6 janvier 1876.

Oxyde de zinc ou blanc de zinc. Système de fabrication

à base de minerai brut. Léotard de Bouyon, Pousson et Schischkar, représentés par Boirs, à Nice. B. 116266, du 30 décembre.

Oxygène. Emploi et application aux aliments, vins et liqueurs. Giroud d'Argoud, cours d'Herbonville, 22, à Lyon. B. 116260, du 30 décembre.

Ozone. Appareil électro-dynamique pour dépolariser l'air atmosphérique au moyen de l'électricité, produire l'ozone et purifier l'air. Marquis de Carvalho, représenté par Albert de Carvalho, rue St-Honoré, 211. B. 111045, du 12 janvier.

P

Pain. Perfect. dans sa fabrication. Zarine, représenté par Armengaud aîné. B. 111054, du 12 janvier.

Papier collodionné, donnant des clichés photographiques négatifs. Deyrolle fils, représenté par Jouane, rue Lafayette, 137. B. 111728, du 1er mars.

Papier parchemin. Son emploi dans les piles électriques. Onimus, place de la Madeleine, 7. B. 112203, du 31 mars.

Papier chimique fixateur pour copie de lettres. Teissonnière, représenté par Rolland, rue des Vinaigriers, 50, B. 115076, du 18 octobre.

Papier imperméable destiné à tous usages et plus spécialement à la confection des paquets de tabacs. Vallini, représenté par Bletry frères. B. 116144, du 19 octobre.

Papier, dit *similinature*, propre à la fabrication des fleurs et feuillages artificiels, veloutés ou non. Marchal, représenté par Albert Cahen. B. 115169, du 21 octobre.

Papier. Améliorations dans sa fabrication par l'introduction du sulfate de magnésie. Abadie, chez Lacroix frères, faubourg St-Cybar, à Angoulême (Charente). B. 112938, du 31 mai.

Papier. Moyen de traiter les matières végétales et animales dans le but d'obtenir de la pâte propre à sa fabrication. Fournier, représenté par Desnos. B. 113315, du 12 juin. Addition du 8 juillet.

Papier. Perfect. dans le traitement de certaines fibres végétales pour la fabrication de la pâte à papier. etc. Monckton, représenté par Desnos. B. 114009, du 31 juillet. Addition du 21 septembre.

Papier. Procédé de fabrication de la pâte à papier. Rolland et Félix, représentés par Dumas. B. 116275, du 30 décembre.

Papier. Fabrication de la pâte au moyen de l'écorce d'osier. Dudrumel et Kieffer, représentés par Thirion. B. 113898, du 24 juillet.

Paraffine. Mise en œuvre de procédés nouveaux et utilisation rationnelle de procédés connus pour l'extraction économique de la paraffine et de la cerasine renfermées dans l'ozokerite. Cogniet, rue Pigalle, 18. B. 114191, du 18 août.

Paratonnerres. Perfect. dans leur fabrication. Jarriant, place du Marché-Saint-Honoré, p. 31. B. 114997, du 12 octobre.

Pâtes alimentaires, dites *maccheroni fatti in casa et tagliohni*. Perfect. dans la composition et fabrication. Bedini, représenté par Cartier. B. 111127, du 19 janvier.

Pâtes alimentaires bicarbonatées. Givord, place Gensoul, 2, à Lyon, B. 114031, du 8 août.

Pâtes céramiques. Colorations en rouge. Avril, représenté, par Bonneville. B. 114008, du 9 août.

Pâtes gélatineuses. Fabrication spéciale dite des *pâtes gélatinées*. Leur emploi dans la fabrication des savons et les appareils employés à cet effet. Pellen, représenté par Weil. B. 115232, du 26 octobre.

Peaux de mouton. Procédé de conservation, après pelage, à l'état permanent de peaux fraîches. Puech frères, à Mazamet (Tarn). B. 115344, du 9 novembre.

Peinture. Fabrication. Griffiths, représenté par Desnos. B. 111005, du 8 janvier. Addition du 7 juillet.

Peinture photographique. Cheri-Rousseau, représenté par Thirion. B. 112350, du 8 avril.

Peinture. Liquide, dit *liquide Caron* (gluco-métallique), facilitant l'adhérence de la peinture à l'huile sur tous ciments à chaux hydraulique. Caron, rue du Cherche-Midi, 55. B. 114258, du 23 août.

Peintures au bronze et autres couleurs métalliques pour décors et autres usages industriels et artistiques. Perfect. Zingler, représenté par Lecanu. B. 114120, du 8 août.

Peintures. Applications nouvelles dans les peintures d'huiles et d'essence de houille, dites *chlorées*. Dubois, représenté par Albert, rue des Templiers, 5, à Marseille. B. 113739, du 15 juillet.

Peintures photo-céramiques. Perfect. Henderson, représenté par Faugé. B. 111929, du 17 mars.

Pepsine. Mode d'extraction et de préparation de la pepsine et nouveaux produits qui en dérivent. Barral, boulevard Saint-Michel, 83, à Paris. B. 113170, du 3 juin.

Pétrole et autres hydrocarbures minéraux. Perfect. dans le traitement. Thellot, représenté par Mennons. B. 114911, du 25 septembre.

Phosphate précipité. Moyen de fabrication. Société générale d'épuration et d'assainissement des villes, représentée par Desnos. B. 111613, du 21 février.

Phosphore. Perfect. dans les procédés d'élimination du phosphore du fer. Kunkel, représenté par Guy. B. 116263, du 30 décembre.

Photoglyptie héliochromique. Procédé combiné. Sarrault, représenté par Albert Cahen. B. 114441, du 5 septembre.

Photographie. Application des composés chromatés et des sels d'aniline à la photographie. Philippe, représentés par Desnos. B. 112072, du 25 mars.

Idem. Perfect. aux épreuves photographiques au charbon. Braun et Comp., représentés par Armengaud jeune. B. 112713, du 6 mai.

Idem. Genre de photographie sur feuilles métalliques, dite *photo-ferro-émail*. Van den Hove, représenté par Hébré. B. 115078, du 17 octobre.

Idem. Inaltérable sur étoffes. Rubino, rue Cannebière, à Marseille. B. 115672, du 27 novembre.

Idem. Application de la teinte violette dans l'art de la photographie à l'effet d'obtenir une lumière appelée *lumière photogénique artificielle*. Scotellari, rue Ste-Catherine, 172, à Bordeaux. B. 113661, du 11 juillet.

Phylloxera. Production et emploi d'un charbon insecticide destiné à sa destruction. Laureau, à Quimperlé (Finistère). B. 110906, du 5 janvier.

Idem. Produit chimique, dit *antiphyllox*, destiné à guérir et à préserver la vigne. Collet, représenté par Brandon. B. 111324, du 3 février.

Idem. Procédé destiné à le combattre. Cavagna, chez d'Ortyé, à Annecy (Haute-Savoie). B. 111491, du 22 décembre 1875.

Idem. Procédé de saturation du sol végétal ayant pour but sa destruction. Lesault et Regnier, rue des Blancs-Manteaux, 22. B. 113625, du 5 juillet.

Phylloxera. Appareil destiné à en préserver les vignes nouvellement plantées dans des terrains non infestés. Sabatier, boulevard Jules Janin, à Saint-Etienne (Loire). B. 113689, du 15 juillet.

Idem. Composition destinée à sauvegarder les vignes contre ses atteintes. Portier et Cahors, représentés par Armengaud jeune. B. 114180, du 12 août.

Idem. Insecticide et insectifuge destiné à la culture et principalement à sa destruction. Martiny, représenté par Desnos. B. 114542, du 12 septembre.

Idem. Machine destinée à distribuer dans le sol les liquides insecticides pour sa destruction. Couran, allées d'Amour, 63, à Bordeaux. B. 114794, du 9 octobre.

Idem. Procédé propre à sa destruction. Tabet, représenté par Boulanger, rue du Conservatoire, 11, à Paris. B. 115474, du 11 novembre.

Idem. Produit propre à sa destruction. Jolivet, rue St-Maurice, 68, à Bègles (Gironde). B. 115495, du 21 novembre.

Idem. Enduit glutineux et insecticide pour arrêter, détruire et surtout prévenir ses ravages. Dulac, boulevard Voltaire, 105. B. 115555, du 18 novembre.

Idem. Enduit destiné à guérir et à préserver les vignes du phylloxera. Guibert, rue de Rome, 119, à Marseille. B. 115955, du 15 décembre.

Idem. Produit pour le détruire. Barre, représenté par Armengaud aîné. B. 116011, du 15 décembre.

Idem. Procédé de destruction à l'aide d'un liquide, dit *sulfoléine*. Rousselier, rue Grignon, 2, à Marseille. B. 115903, du 12 décembre.

Idem. Composé, dit *carbo-phénate de chaux*, destiné à le détruire. Harel, boulevard Malesherbes, 78. B. 116053, du 19 décembre.

Idem. Procédé de destruction radicale. Mourges, père, commune de Labastide (Lot-et-Garonne). B. 116134, du 29 décembre.

Idem. Préservatif applicable également à tous les végétaux et aux céréales. Robert, représenté par Albert, rue des Templiers, 25, à Marseille. B. 116137, du 23 décembre.

Pierre artificielle. Perfection : à sa fabrication et aux appareils qui s'y rapportent. Smith, représenté par Armengaud aîné. B. 113395, du 19 juin.

Pierres factices hydrauliques en ciment Portland siliceux. Fabrication. Dumesnil et C^e^, r. de Joinville, 31, à Paris. B. 115686, du 25 novembre.

Pile électrique, dite *Pile-Miquel*. Miquel, hôtel Scribe, rue Scribe, 1. B. 113420, du 20 juin.

Pile électro-motrice. Jablochkoff, représenté par Armengaud jeune. B. 115828, du 1^er^ décembre.

Piles électriques. Agglomérés à base de paraffine pour leur usage. Beaufils, rue de le Sorbonne, 14. B. 112742, du 8 mai.

Piles électriques. Emploi général du charbon de cornue concassé ou en poudre, mêlé aux sels ou liquides excitateurs. Beaufils, rue de la Sorbonne, 14. B. 113824, du 20 juillet.

Piles galvaniques. Perfect. dans les plaques ou éléments négatifs. Byrne, représenté par Desnos. B. 113962, du 29 juillet.

Piles électriques. Perfect. Digney frères et Diverneresse, représentés par Barrault. B. 115751, du 29 novembre.

Pin. Procédé de préparation de l'écorce de pin d'Alep (*pinus alepensis*), pour son emploi dans la tannerie et diverses autres applications. Jus, représenté par d'Aubreville, rue de Trévise, 22. B. 112528, du 20 avril.

Platinage des métaux. Procédé. Dodé, représenté par Barrault. B. 113770, du 17 juillet.

Plâtre sélénitique. Fabribation. Delune, à Grenoble. B. 112128, du 4 mars.

Plumes de Lophophore artificielles. Leur fabrication. Dorat, représenté par Bonneville. B. 113864, du 24 juillet.

Pommade du phénix. Préparation de toilette pour la conservation et l'embellissement de la chevelure. V^e^ Berle, représentée par Feuillat. B. 111953, du 21 mars.

Porte-plumes dégageant de l'électricité statique et dynamique. Teissonnière, rue des Vinaigriers, 50. B. 112372, du 10 avril.

Poudre anti-calcaire contre les incrustations des chaudières à vapeur et destinée à en empêcher le retour. Lescroël, à Saint-Pierre-Eglise (Manche). B. 116093, du 26 décembre.

Poudre anti-incrustante, Bernau, représenté par Bernau, rue St-Georges, 19. B. 113959, du 29 juillet.

Poudre Atalante. Préparée au blanc d'œuf. Abelous (Dame), représentée par Autier. B. 113334, du 16 juin.

Poudre de guerre. Procédé de granulation et de fabrication. Libbrecht van Cromphant, représenté par Armengaud jeune. B. 111441, du 11 février.

Poudre japonaise destinée à être appliquée sur toute espèce de papiers et tissus. Richard, représenté par Hebré. B. 115237, du 26 octobre.

Poudre de mine. Fatin, rue Montmartre, 96. B. 114896, du 7 octobre.

Poudre de mine. Fabrication. Courteille, représenté par Josse, rue Lefort, 37, à Paris. B. 115653, du 22 novembre.

Poudres médicamenteuses Appareil à les capsuler. Digne. B. 112160, du 23 octobre.

Préservatif de la rouille et du vert de gris. Composition. Dudoit, rue du Bourget, 2, Toulon (Var). B. 115123, du 25 octobre.

Préservation de la viande et du poisson. Nobel, représenté par Armengaud aîné. B. 113324, du 14 juin.

Presse industrielle et agricole. Samain, représenté par Dufréné. B. 111019, du 8 janvier.

Presse cylindrique continue, destinée à la fabrication des acides stéariques et à la compression de toutes matières. Droux, représenté par Revest, rue Lafitte, 5, B. 111463, du 12 février.

Production simultanée de l'alcool et de la pâte à papier au moyen des tiges de maïs, sorgho à balais, sorgho à sucre, des malvacées en général, etc. Geistodt, représenté par Desnos. B. 113381, du 16 juin.

Produit alimentaire. Grivel, représenté par Bonneville. B. 115922, du 9 décembre.

Produit décolorant, dit *concret d'eau de Javelle*, Brochocki et Comp., représentés par Armengaud jeune. B. 115517, du 15 novembre.

Produits chimiques extraits de l'air et de l'eau. Perfect. dans leur fabrication. Swindells et Lancaster, représentés par Armengaud aîné. B. 115441, du 10 novembre.

Pyrites de fer (sulfures de fer). Emploi dans la culture de la vigne comme toxique et comme engrais stimulant contre l'oïdium et phylloxera. François et Blazin, rue Miromesnil, 81, à Paris. B. 113771, du 15 juillet.

R

Réfrigérants dynamiques. Nouvelle application de la vaporisation des liquides volatils dans le vide, à l'usage des thermonoteurs. Sallé, à Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne). B. 110918, du 3 janvier.

Réfrigérants. Perfect. aux appareils. Carré, rue d'Assas, 24. B. 115651, du 22 novembre.

Régulateur de la température de la vapeur surchauffée ou de gaz chauds quelconques. Noury, boulevard Beaumarchais, 8. B. 115172, du 23 octobre.

Résidus des amidonneries et des féculeries, et en particulier du gluten et des matières albuminoïdes des grains, ainsi que des tourteaux en provenant, dans la fermentation des mélasses et autres liquides sucrés. Geistodt, représenté par Desnos. B. 113382, du 16 juin.

Résidus de brasserie. Emplois nsuveaux. Douay. Le Sens, commune d'Aulnoy (Nord). B. 115155, du 30 octobre.

Résineux. Leur épuration par fusion au bain-marie et filtration ascendantes. Bezos, à Luxey (Landes). B. 111752, du 14 mars.

S

Saccharification de la fécule et de ses isomères. Bardy, rue Malesherbes, 26. B. 111354, du 7 février.

Sang des animaux de boucherie. Procédés pour le faire entrer dans l'alimentation publique. Le Mat, route de Médoc, 210 et 212, à Bordeaux. B. 110907, du 6 janvier.

Saturomètre. Instrument à l'aide duquel on peut reconnaître la quantité d'alcool contenue dans les liquides. Duvaldestin, rue Royale, 16, à Tours. B. 111464, du 21 février.

Savon, dit *mélanite*. Mode d'utilisation des eaux de lessivage de la paille, pour la fabrication dudit savon. Duclaux, avenue de Noailles, 29, à Lyon. B. 113927, du 27 juillet.

Savons. Perfect. apportés à la fabrication. Olivier, représenté par Armengaud aîné. B. 114408, du 2 septembre.

Savons d'huiles. Perfect. dans leur perfectionnement. Lewis et Copie, représentés par Roussel, rue Gay-Lussac, 5. B. 115269, du 30 octobre.

Savons neutres et savon liquide à la glycérine. Esquiron, rue Rochechouvrt, 45. B. 112687, du 3 mai.

Sébastine nouvelle. Composition explosive. Fahne Hjelm, représenté par Dumas. B 114924, du 10 octobre.

Siccatif. Poudre siccative des peintures à l'huile, dite *siccatif de Paris*. Ringaud fils et Meyer, 33, rue Grange-aux-Belles. B. 113660, du 5 juillet.

Siderophile. Poudre minérale, propre à la conservation et à la soudure du fer et de l'acier. Gourdon et Ribourg. B. 112327, du 12 avril.

Silicates. Leur emploi sur les fils de jute comme principe colorant. Potel à Armentières (Nord). B. 112636, du 10 mai.

Siphon destiné au soutirage des liquides de toute espèce. Lafargue, à Mont-de-Marsan (Landes). B. 114469, du 8 septembre.

Siphon-pompe destiné au soutirage des vins et autres liquides. Guénordeau, représenté par Dumas. B. 114696, du 25 septembre.

Sirop de Champagne. Popp, rue Croix-de-Seguey, 96, à Bordeaux. B. 115901, du 13 décembre.

Soie. Traitement des écorces de mûrier et conversion en soie des filaments qu'elles contiennent. Brunet, représenté par Bouvan, rue Grange-Batelière, 16, B. 114189, du 17 août.

Sonnettes électriques d'appartement et d'hôtel. Perfect. Abélard, chez Bréguet, quai de l'Horloge, 39. B. 112377, du 12 avril.

Soudage autogène des métaux. Piallat, représenté par Leblanc et Pagès. R. 111546, du 16 février.

Soude caustique. Procédé de fabrication. Bazin et Wilden, rue St-Martin, 146. B. 112245, du 5 avril.

Soude. Emploi de nouvelles substances dans sa fabrication. Bernard, représenté par Armengaud aîné. B. 114884, du 6 octobre.

Soudure du verre, de l'émail uni ou taillé sur tous métaux, pour articles de bijouterie en général. Procédé par Rudeau, représenté par Hébré. B. 111281, du 29 janvier.

Soudure du fer et de la fonte. Cadiat, rue Meslay, 4. B. 115288, du 31 octobre.

Stacimètre. Instrument à l'usage de la médecine. Beaupuy, cours d'Alsace et Lorraine, 95, à Bordeaux. B. 112939, du 1er juin.

Sténochromie universelle. Mode d'impression en couleurs. Greth, rue de Humboldt, 25. B. 113937, du 27 juillet.

Substances alimentaires. Traitement, préparation et préservation. Procédés, machines et appareils employés à cet effet. Hyatt, représenté par Lecanu. B. 111075, du 14 janvier.

Sucre. Perfect. dans sa fabrication. Say, représenté par Desnos. B. 110980, du 7 janvier. Additions des 10 janvier, 9 février et 3 mars.

Sucre. Transformation du sucre cristallisable en cellulose et tous les usages auxquels cette cellulose peut être appliquée. Durin, à Salomé (Nord). B. 111358, du 14 février.

Sucre. Système de conservation et d'épuration des jus de betteraves par la saturation faible du jus et la saturation presque complète des sirops, Bonzel, à Haubourdin (Nord). B. 111686, du 15 février.

Sucre. Perfect. dans la fabrication et le raffinage des sucres. Jouve, représenté par Fontenelle, rue Basse-du-Rempart, 42. B. 111701, du 29 février.

Sncre. Perfect. dans le raffinage. Say, représenté par Desnos. B. 111809, du 4 mars.

Sucre. Traitement et purification du sucre. Weinrich, représenté par Thirion. B. 111847, du 7 mars.

Sucre. Ensemble de moyens appliqués à sa fabrication. Casalonga, représenté par Grouchy. B. 111857, du 11 mars.

Sucre. Perfect. dans le traitement du sucre. Reischauer, représenté par Armengaud aîné. B. 111906, du 11 mars.

Sucre. Production de la chaux mélassée et sa transformation en sucrate de chaux. Seyferth, docteur, représenté par Armengaud jeune. B. 112438, du 12 avril.

Sucre. Perfect. dans la fabrication et le raffinage des sucres. Wollaston, représenté par la dame Jolley, élisant domicile chez le consul belge, à Lille (Nord). B. 112805, du 26 mai.

Sucre. Perfect. dans sa fabrication. Liebermann, boulevard du Temple, 18. B. 113520, du 26 juin.

Sucre. Perfect. dans son raffinage et dans les procédés y employés. Lugo, représenté par Desnos. B. 113551, du 30 juin.

Sucre. Utilisation par voie d'agglomération des poudres

et déchets provenant du cassage des sucres. Plet, représenté par Armengaud jeune. B. 113587, du 1er juillet.

Sucre. Méthode de traitement de la betterave et des plantes saccharifères par l'extraction des jus sucrés sans emploi additionnel de liquides ou vapenrs. Mignon et Rouart, rue Oberkampf, 151. Paris. B. 113656, du 7 juillet.

Sucre. Raffinage de mélasse et de sirop de betteraves par moyen d'introduction de gaz chlorique. Holmberg et Gronberger, représentés par Thirion. B. 113710, du 12 juillet.

Sucre. Application du résidu du prussiate jaune à l'épuration et à la clarification du sucre et autres matières. Broadwell et Comp., représentés par Dijeon. B. 113731, du 17 juillet.

Sucre. Fabrication en bandes, en cubes, soit de sucre centrifuge, soit de pains de sucre terrés. Kohrig et Pzillas, représentés par Meslin-Boffard, 26, rue Vivienne. B. 114173, dù 12 août.

Sucre. Suppression du noir animal comme agent décolorant et absorbant dans la fabrication et le raffinage du sucre. Barreau, quai Turenne, 6, à Nantes. B. 114387, du 4 septembre.

Sucre. Perfect. à l'industrie sucrière et aux appareils qui s'y rattachent. Reynoso, représenté par Armengaud aîné. B. 114810, du 30 septembre.

Sucre. Système de fabrication appliqué à la canne à sucre, empêchant la fermentation du vesou. Bonnefin, chez Dubois de Jancigny, rue de la Compagnie, à Saint-Denis (Ile de la Réunion). B. 114888, du 12 septembre.

Sucre. Procédé d'extraction du sucre que contient le vesou de la canne et sans laisser de sirop. Morel, à Saint-Louis (Réunion). B. 115434, du 10 novembre. Addition du 4 décembre.

Sucre. Perfect. dans sa fabrication. Schmalz et Corbin, représentés par Armengaud aîné. B. 115470, du 11 novembre.

Sucre. Procédé d'extraction par le chlorure de baryum. Société anonyme de produits chimiques de Commines et d'Asnières, représentée par Lagrange et Maillet, rue Le Peletier, 20. B. 115703, du 24 novembre.

Sucre. Perfect. dans sa fabrication. Schwartz, représenté par Dumas. B. 115770, du 28 novembre.

Sucre. Ensemble de moyens pour sa fabrication. Casalonga, représenté par Cazel. B. 115947, du 12 décembre.

Suifs. Procédé de concrétion des suifs, destiné à améliorer la fabrication des chandelles et bougies. Souzzac. rue Porte-Basse, 13, à Bordeaux. B. 112107, du 10 avril.

Sulfate d'alumine Sa fabrication par un mode de traitement, dit *procédé des chambres de sulfatisation*. Newlands, représenté par Dumas. B. 116223, du 28 décembre.

Snlfate d'alumine Perfect. dans sa fabricatton. Laur, représenté par Armengaud aîné. B. 115795, du 1er décembre.

Sulfate de cuivre. Perfect. dans sa fabrication. Dennès, représenté par Lecanu. B. 111098, du 17 janvier.

Sulfates de soude et de potasse. Perfect. dans la fabrication, ainsi que dans les appareils employés. Cammack et Walker, représentés par Brandon. B. 114390, du 1er septembre.

Sulfure de carbone. Pieu à doser et à appliquer au traitement des vignes phylloxérées. Alliès, boulevard Saint-Michel, 23, à Marseille. B. 113891, du 29 juillet.

Sulfure de carbone. Injecteur pour le traitement des vignes phylloxérées. Gastine, boulevard Baille, 16, à Marseille. B. 115125, du 24 octobre.

Sulfures de sodium et de potassium. Perfect. dans la fabrication. Weldon, représenté par Desnos. B. 114416, du 2 septembre. Procédé de traitement par l'acide carbonique. Appareil pour ce traitement et celui de l'hydrogène sulfuré qui en résulte Weldon, B. 114451, du 4 septembre.

T

Tannage rapide des peaux. Tramier, rue Chevalier-Rose, 2 à Marseille. B. 110919, du 8 janvier.

Tannage des peaux et cuirs. Goudchaux, représenté par Armengaud aîné. Perfect. B. 111365, du 7 février.

Tannage rapide des peaux et cuirs de toute sorte par l'emploi de l'air ambiant. Bouis et Jogand, rue Sainte, 52, à Marseille. B. 111489, du 18 février.

Tannage des cuirs et imperméabilité. Naud, boulevard des Lices, 9, à Angers (Maine-et-Loire). B. 111543, du 17 février.

Tannage prompt des peaux et cuirs, à mouvement continu. Monié et Jogand, rue Sainte, 52, à Marseille. B. 111706, du 4 mars.

Tannage des peaux par le chauffage des fosses au moyen de la tannée en fermentation. Hardy-Vital, représenté par Noguès, rue de Jussieu, 3, à Lyon. B. 112060, du 1er avril.

Tannage. Mode par pression en vase clos, et appareils s'y rapportant. Dussaud frères, Duchez et Bindinger, représentés par Armengaud aîné. B. 112554, du 25 avril.

Tannage rapide et économique. Boyer, à Cordes (Tarn). B. 113730, du 17 juillet.

Tannage des peaux. Applications de l'ozone. Le Noir, représenté par Armengaud aîné. B. 113838, du 20 juillet.

Tannage des peaux à poils pour les rendre propres à la confection des hâvre-sacs. Lanvin-Schraen, à Dunkerque (Nord). B. 115026, du 21 octobre.

Taches d'encres. Composition chimique permettant de les enlever sur les tissus et matières quelconques. Denis, représenté par Leblanc et Pagès. B. 115819, du 1er décembre.

Tartrifuge lubrifiant. Bernhard, rue Lafayette, 107. B. 114718, du 28 septembre.

Tartrifuge végétal désincrustant pour appareil à vapeur. Rambouillet, rue du Marché, 8, à Neuilly (Seine). B. 114809, du 2 octobre.

Teinture. Perfect. dans la production des teintures d'aniline. Wolf et Betley, représentés par Armengaud aîné. B. 110989, du 6 janvier et second B. 111485, du 26 janvier.

Teinture. Fabrication et application à la teinture et à l'impression d'une série de couleurs dérivées de l'alizarine et de la pnrpuriue ou directement de l'anthracène. Græwitz, boulevard Henri IV, 1. B. 111561, du 18 février.

Teinture. Perfect. dans la teinture et l'apprêt des tissus de soie, de coton, etc. Anderson et Rotheram, représentés par Sautter. B. 111652, du 25 février.

Teinture. Procédé de teinture avec réserves physiques et chimiques et machine rotative continue pour remplir ce but. Knight, du Temple et Farinaux, à Lille. B. 112001, du 3 avril. Addition du 5 avril.

Teinture. Procédé devant remplacer l'indigo par l'aniline dans la teinture des fibres végétales ou animales tissées ou non. Jeannolle, rue des Cormeilles, 57, à Levallois-Perret (Seine). B. 112332, du 7 avril.

Teinture. Liqueur anilinoïde, atramentaire tinctoriale. Joly, représenté par Menu, avenue du Bel-Air, 38. B. 112359, du 11 avril.

Teinture. Mode de traitement et d'apprêts des tissus. Roussel, rue de l'Epaule, 114, à Roubaix. B. 112965, du 18 mai.

Teinture. Machine et procédé de teinture. Impression Delharpe, représenté par Malleval, à Tarare (Rhône). B. 113607, du 6 juillet.

Teinture. Procédé de teinture. Robert père, quai National, 16 à Puteaux (Seine). B. 113817, du 18 juillet.

Teinture. Produit pour la teinture des laines en bleu, noir, vert et marron. Savary, représenté par Hébré. B. 115970, du 12 décembre.

Teinture. Applicatton d'un procédé tinctorial sur les tissus de coton et de fil, lequel donne une teinture grand teint et a pour résultat d'empêcher le piquage des tissus teints par ce procédé. Yart, rue Delong-Paon. B. 115046, du 18 octobre.

Télégraphe électrique. Perfect. Theiler, représenté par Brandon. B. 113001, du 20 mai.

Télégraphe électrique. Perfect. Anderson et Ash, représentés par Sautter. B. 113565, du 1er juillet.

Télégraphe électrique. Perfect. Allan et Brown, représentés par Brandon. B. 115545, du 16 novembre.

Télégraphe universel, avec avertisseurs secrets. Bonneval d'Abrigeon, boulevard de Strrsbourg, 56, à Toulouse. B. 113372, du 24 juin.

Télégraphe autographique à quadruple effet. Fauvelle, représenté par Armengaud jeune. B. 114129, du 10 août.

Télégraphe imprimant. Perfect. Phelpt, représenté par Brandon. B. 114543, du 11 septembre.

Télégraphe imprimeur à échappement. Perfect. Dujardin, rue des Mollefonds, à Lille. B. 115219, du 4 novembre.

Télégraphe imprimeur. De Combettet, rue de Bondy, 92. B. 115452, du 11 novembre.

Térébenthine. Fabrication des pâtes de térébenthine, colophane, brais, huiles de résine, etc., etc., à température uniforme. Lafitte, représenté par Bletry frères. B. 111007, du 8 janvier.

Termites. Liquide destiné à protéger le bois contre ces insectes. Dières-Monplaisir, représenté par Thirion. B. 111493, du 15 février.

Thé. Genre de thé dit le *serky d'Asie* ou *thé impérial des sultanes*. Géraud, avenue d'Eylau, 97, à Paris. B. 113082, du 26 mai.

Thermomètre. Moret-Bailly aîné, représenté par Hebré. B. 113456, du 23 juin.

Thermo-carbonisation du bois. Perfect. dans les procédés et appareils employés pour traiter les bois par la vapeur d'eau carburée. Blythe, cours du Jardin-Public, 24, à Bordeaux. B. 112578, du 8 mai.

Timbres-poste et autres. Perfect. Bierce, représenté par Desnos. B. 115214, du 26 octobre.

Timbres-poste. Timbres de revenu et autres papiers monétaires. Perfecti. Ehrhardt, représenté par Armengaud aîné. B. 114164, du 12 août.

Tissus nouveaux. Procédés de fabrication par l'applica tion nouvelle de moyens connus. Chavant, représenté par Feuillat. B. 110927, du 13 janvier.

Tissus. Procédé chimique de fabrication des tissus composés de fibres végétales ou animales pures et mélangées. Daudier père et fils, représentés par Dumas. B. 115847, du 5 décembre.

Traitement des résidus ou huile Studge. Produits par la distillation ou la purification du pétrole cru, de l'asphalte, etc., pour l'obtention de produits utiles. Jenney, représenté par Armengaud aîné. B. 113217, du 7 juin.

Transformation de nuances par oxydation des couleurs primitives sur étoffes de soie et autres. Lyon, à Alger. B. 111177, du 22 janvier.

V

Vanille. Boîtes de vanille en poudre. Lafaille, avenue d'Orléans, 130, à Paris. B. 113516, du 28 juin.

Vanilline. Procédé de préparation. De Laire, rue St-Sulpice, 9. B. 111930, du 18 mars.

Vapeur d'eau qui se dégage dans l'évaporation des jus sucrés. Moyen de l'utiliser. Collot, à Ronchin (Nord). B. 112219, du 15 avril.

Vernis. Perfect. à la fabrication du vernis applicable également pour coller et rendre imperméables les étoffes. Zingler, représenté par Barrault. B. 112277, du 4 avril.

Vernis. Composition, dite *vernis-laque* de Meyer. De Meyer, Ruidant et Mulders, représentés par Desnos. B. 114504, du 11 septembre.

Vernis gras concentrés. Guittet, représenté par Dumas. B. 115658, du 23 novembre.

Vernis perfectionné. Lorthioir, représenté par Bonneville. B. 115693, du 24 novembre.

Verre. Procédé propre à donner plus de solidité et une plus grande force de résistance aux bouteilles et à toutes autres pièces en verre soufflées ou moulées. Tumbeuf et les sieurs Neveu, à la Vieille-Loge (Jura). B. 110920, du 3 janvier.

Verre d'éclairage. Chaumette, rue Notre-Dame-de-Nazareth, 24. B. 112083, du 28 mars.

Verre. Trempe des objets en verre à goulot, bouteilles, flacons, bombonnes, carafes, etc., et des vases creux. Royer de La Bastie. Hôtel et boulevard des Capucins, 37. B. 112666, du 29 avril.

Verre. Ensemble de moyens permettant d'obtenir une cristallisation plus rapide et plus homogène des objets en cristal ou en verre. De Muller, représenté par Casalonga. B. 113715, du 11 juillet.

Verre à argenter et compositions qui s'y rattachent. Perfect. dans la préparation. Pratt, représenté par Armengaud jeune. B. 114435, du 5 septembre.

Verre. Durcissemeut, trempe et pressage du verre Siémens, représenté par Armengaud aîné. B. 115373, du 7 novembre.

Verres et cristaux, procédé pour obtenir des effets de nacrage et d'irisation. Clémandot, représenté par Desnos. B. 115217, du 26 octobre.

Verrerie et cristallerie à effets diamantés. Hue, représenté par Bletry frères. B. 114996, du 13 octobre.

Vidanges de fosses d'aisance et autres réservoirs. Perfect. dans les procédés et appareils. Gillespée, représenté par Desnos. B. 114926, du 10 octobre.

Vidanges. Perfect. au procédé de désinfection des vidanges et de toutes les matières putrides et leur conversion en engrais, avec fixation des principes utiles à la végétation. Vergnette de la Motte, rue de Fontaine, 5, à Dijon. B. 115212, du 26 octobre 1er B. le 16 mars 1874.

Vidanges. Crémation des vidanges, soit fraîches, soit après l'extraction de l'ammoniaque, et pour la crémation des gadoues des villes. Lejeune, représenté par Touaillon fils. B. 115599, du 20 novembre.

Vin de liqueur, réparateur, fortifiant, dit *vin Mauny*.

Maury, rue de la Tombe-Issoire, 86. B. 111306, du 1er février.

Vius de liqueur mousseux. Sougnez, représenté par Armengaud jeune. B. 111614, du 23 février.

Vins. Application du filtrage à la congélation des vins. Vergnette-Lamotte, à Beaune. B. 112178, du 6 avril.

Vins. Leur coloration artificielle. Papier chimique pour les reconnaître. Lainville et Roy, rue Rousselet, 35. B. 114633, du 19 septembre.

Vins. Appareil dit *fuschsinomètre Belus*, destiné à reconnaître la présence de la fuchsine. Belus, rue Argenterie, 27, à Montpellier. B. 114787, du 2 octobre.

Vins. Appareil servant à reconnaître les vins falsifiés, dit *évrouve-vin*. Lipmann et Winkler, chez Zobel, rue St-Lambert, à Nancy. B. 115202, du 30 octobre.

Vins. Produit destiné à servir de réactif pour révéler instantanément et en une seule opération la présence des matières colorantes introduites dans le vin. Monestier, représenté par Dufréné. B. 115433, du 10 novembre.

Vins. Application du sucre dénaturé au sucrage des vendanges, et emploi d'acides seuls ou associés au sucre pour l'amélioration des vins et des alcools en général. Vivien, représenté par Malin, à Thierret (Aisne). B. 115443, du 9 octobre.

Violet d'aniline pour teinture des cotons bon teint. Petit, à Villefranche (Rhône). B. 113718, du 17 juillet.

Vitrification sur verre ou cristal uni ou façonné. Collin, représenté par Armengaud jeune. B. 114890, du 7 octobre.

Z

Zinc. Perfect. aux procédés d'extraction du zinc de ses minerais et de ses oxydes, et aux fourneaux qui s'y rapportent. Clerc, représenté par Armengaud aîné. B. 113796, du 19 juillet.

Additions

FAITES EN 1876 A DES BREVETS ANTÉRIEURS A 1876

Acide carbonique. Sa fabrication à toute tension et application. Beins. Addition du 23 novembre au B. 100600.

Acide sulfurique. Sa concentration par l'emploi d'un vase de platine à plusieurs compartiments. Desmoutis, Quennessen et Le Brun. Addition du 26 février au B. 106965.

Acier. Perfect. dans la fabrication des lingots d'acier et dans les appareils de coulée et de laminage de l'acier. Scott. Addition du 13 janvier au B. 109425.

Acier. Perfect. dans la fabrication de l'acier et des métaux fondus. Ponsard. Addition du 13 mai au B. 110780.

Acier coulé sans soufflures. Procédé de fabrication. Compagnie des fonderies et forges de Terre-Noire, etc. Addition du 5 juillet au B. 112785.

Acier et fer fondu. Perfect. dans la fabrication. Compagnie des forges de Châtillon et Commentry. Addition du 3 février au B. 110536.

Aciers puddlés et aciers fondus. Perfect. dans la fabrication. Gallet. Addition du 3 mai au B. 108188.

Aciération du fer. De Douhet. Additions du 26 janvier et du 11 février au B. 110470.

Alcools. Perfect. aux appareils de distillation. Épuration et rectification. Savalle. Additions du 28 avril, du 30 août et du 22 décembre au B. 106820.

Alliages de fer avec le manganèse, le titane, le tungstène, etc. Compagnie anonyme des fonderies et forges de Terre-Noire, La Voulte et Bességes. Addition du 7 juillet au B. 101629.

Ammoniaque. Perfect. au traitement des liquides ammoniacaux. Mallet. Addition du 28 novembre au B. 77199.

Ammoniaque. Sa fabrication au moyen de l'azote de l'air et de l'hydrogène de l'eau. Gillard. Addition du 4 mars au B. 110041.

Appareil pour la fabrication des sels ammoniacaux. Brison. Addition du 25 janvier au B. 106598.

Idem. Pour l'application du microscope solaire à l'examen dans les grainages séricicoles. Malzac. Addition du 28 avril au B. 108498.

Idem. De macération et de lévigation pour l'extraction de toute matière liquide ou soluble. Alfonso et Chenot. Addition du 30 mai au B. 109735.

Idem. Pour la conservation du bouillon, du lait, etc. Crouan et Thibaudet. Addition du 24 juin au B. 108155.

Appareils électro-magnétiques. Perfect. Paine et Nelson. Addition du 18 mai au B. 110552.

Appareils de combustion permettant de produire instantanément de hautes températures, de la chaleur et de la lumière. Docteur Paquelin. Addition du 22 août au brevet 110514.

Blanchiment des substances végétales. Coinsin-Bordet. Addition du 12 janvier au B. 108018.

Blanchiment des soies sauvages et des fibres d'origine animale. Tessié du Motay. Addition du 28 novembre au B. 109102.

Bois rendus inaltérables et imputrescibles par l'emploi des matières oléagineuses et des goudrons. Riboulet. Addition du 13 mai au B. 109763.

Boisson. Cabanes. Addition du 13 mai au B. 103935.

Boissons ayant le lait pour base. Kokosinski. Addition du 13 avril au B. 107634.

Boussole circulaire. Duchemin. Addition du 5 mai au B. 101992. Addition du 27 décembre.

Briquet électro-catalytique. Voisin et Dronier. Addition du 29 mai au B. 102182.

Caféide. Préparation d'une substance alimentaire. Curel. Addition du 23 février au B. 110305.

Caoutchouc parfumé. Turpin. Addition du 4 avril au B. 110723.

Caoutchouc vulcanisé. Perfect. dans la fabrication des objets. Dunbar et Lothroh. Addition du 30 août au B. 110699.

Chaussure frigorifuge. Daguerre. Additions au B. 111657, du 5 mai, du 31 mai, du 24 juillet, du 15 novembre.

Coloration et décoloration des perles en verre. Brianchon aîné. Addition du 2 mars au B. 107226.

Combustion rationnelle des combustibles industriels et appareils employés. Pellet. Addition du 7 août au B. 102969.

Composition de matières imperméables à l'humidité pour pavés, dalles, briques et carreaux. Sebille. Addition du 5 janvier au B. 105503.

Composition. Schiste-asphaltique et béton bitumineux. Sebille. Addition du 23 mars au B. 93305.

Concrétion des suifs. Améliorant la fabrication des chandelles et bougies. Sourzac. Addition du 17 octobre au B. 102167.

Conservation des poissons à l'état frais. Girard. Addition du 8 mai au B. 108253.

Conservation des viandes de boucherie, gibiers, poissons, etc. Gorges. Addition du 13 novembre au B. 90652, du 13 novembre.

Corps gras pour produits alimentaires. Similibeurre, etc. Chevalier. Addition du 30 mai au B. 103783.

Couleurs noires ou voisines du noir, dérivées de l'aniline. Grawitz. Addition du 24 août au B. 105554.

Creusets et autres ustensiles de chimie. Leur fabrication en carbone pur. Gauduin. Addition du 18 mars au B. 87569.

Cuir imperméable. Jayet. Addition du 23 juin au B. 106341.

Cuir. Perfect. dans la transformation de peaux en cuirs spéciaux, et applications de ces cuirs. Lepelley aîné. Addition du 6 juin au B. 109156.

Cuirs. Liquide incolore pour les entretenir et leur donner du brillant. Vicat. Addition du 6 septembre au B. 109599.

Cuivre. Procédé de raffinage. Manhès père et fils. Addition du 8 janvier au B. 108395. Addition du 6 mai.

Déchets d'os et d'ivoire utilisés en les reconstituant par la pression et la chaleur. Latry. Addition du 15 mars au B. 110279.

Décoration des propriétés colorantes des substances dichroïques et fluorescentes. Applications. Lemoine. Addition du 29 mai au B. 108295.

Densimètre. Andrieu. Addition du 12 octobre au B. 110164.

Désargentation du plomb et séparation du zinc d'avec le plomb et l'argent. Manès. Addition du 5 février au B. 110017.

Destruction des parasites nuisibles à l'agriculture. Jobard. Addition du 14 juin au B. 109387. *Idem.*, du 11 octobre.

Désulfuration des lessives de soude. Société de Saint-Gobain. Addition du 30 mai au B. 108369.

Eaux vannes des fosses d'aisance. Knab. Addition du 22 janvier au B. 108329.

Eaux. Moyens de les clarifier et purifier. Knab. Addition du 1er février au B. 106715. Addition du 10 juin.

Électricité. Appareil pour produire du feu et de la lumière. Van Tenac. Addition du 10 février au B. 110393.

Idem. Lampes électriques à régulateurs indépendants. Girouard. Addition du 4 mars au B. 107098.

Émaux. Décoration. Charbonnier frères. Addition du 10 mai au B. 110263.

Encollage des fils de chaîne. Constantin. Addition du 4 septembre au B. 98527.

Engrais. Transformation en engrais des vidanges et balayures des rues. Loarer. Addition du 18 novembre au B. 110415.

Épaillage chimique des draps, tissus de laine, etc. Delamare fils et Comp. Addition du 4 février au B. 102223.

Extraction des métaux précieux contenus dans les lingots, les minerais, les mattes, les cendres d'orfèvres, etc. Ruch. Addition du 27 janvier au B. 110355. Addition du 19 février.

Fabrication simultanée des cokes spéciaux et d'huiles riches en anthracène, etc. Archereau. Addition du 29 mai au B. 107916.

Fer. Perfect. au puddlage du fer et aux appareils employés. Sellers. Addition du 13 janvier au B. 93467.

Fer et acier. Perfect. dans la fabrication et dans la construction des fours rotatifs, etc. Addition du 18 mars au B. 103406.

Fer et acier. Perfect. au puddlage. Décees. Addition du 19 avril au B. 97887.

Fonte et fer. Traitement donnant la propriété de l'acier fondu. Roy (veuve). Addition du 5 mai au B. 109925.

Fours à fondre le verre. Perfect. dans la construction et la conduite. Siemens. Addition du 3 juin au B. 110125.

Froid. Perfect. dans les procédés frigorifiques. Pictet. Addition du 3 juillet au B. 109003.

Froid. Perfect. aux appareils à produire du froid. Mignon et Rouart. Addition du 17 juillet au B. 103818.

Fusion des métaux. Perfect. Revollier, Bietrix et Comp., et Considère. Addition du 2 juin au B. 111807. Addition du 24 juillet.

Gaz. Perfect. à la fabrication et aux procédés de carbonisation de la houille. Muller, Eichelbrenner et Fichet. Addition du 4 janvier au B. 105503.

Gaz. Fabrication avec les hydrocarbures et appareils employés. Duchesne. Addition du 12 septembre au B. 109216.

Gaz. Sa fabrication par le chauffage, etc. Kidd. Addition du 18 novembre au B. 107633.

Glace. Perfect. dans la fabrication de la glace et dans les appareils employés. Wheeler. Addition du 20 mai au B. 110889.

Imperméabilisation des tissus, feutres, cordages, bois, cuirs, etc. Dujardin. Addition du 1er avril au B. 107028.

Impression simultanée en diverses couleurs. Worms. Addition du 26 février au B. 107053.

Impression en chromo, camaïeux, etc., sur soies, satins, toiles cirées, bois pour éventails, écrans, cartonnages, etc. Laurence. Addition du 18 mai au B. 108110.

Impression sur papier minéral appliqué sur tous métaux. Normand et Société anonyme des forges de Montalaire. Addition du 20 mai au B. 106272.

Injection des bois pour leur conservation. Rogé, Poret, Baffey et Dupré. Addition du 21 février au B. 105181.

Insecticide. Dœvis. Addition du 9 novembre au B. 107955.

Instrument hygiénique et médical dit *gymno-pulmomètre*. Docteur Burq. Addition du 30 décembre au B. 110832.

Laine. Lavage et extraction des matières contenues dans les eaux en provenant. Tribouillet. Addition du 23 février et du 24 juin au B. 109500.

Laine. Carbonisation de toute matière végétale contenue dans la laine. Michel. Addition du 12 juillet au B. 109921.

Lampe spéciale pour l'emploi à l'éclairage de l'essence de térébenthine, des résineux liquides et des hydrocarbures. Labarthe et Pallas. Additions des 12 et 23 septembre au B. 109559.

Lampe autoxide pour mines et autres liquides détonants. Bouillenot aîné. Addition du 2 juillet au B. 106176.

Liqueur à calquer. Degouilles. Addition du 22 juin au B. 109176.

Machine dynamo-électrique. Lontin. Addition du 17 juin au B. 101936.

Malt. Perfect. dans la méthode et les appareils pour sa fabrication. Noback. Addition du 21 janvier au B. 110711.

Maltage pneumatique. Galland. Addition du 24 juin au B. 103750.

Mastic hydrofuge pour parquets. Chastel. Addition du 12 janvier au B. 106432.

Mastic imperméable à froid et à chaud. Bageau. Addition du 22 mai au B. 101590.

Moteur aérohydraulique. Brachigny et Deschamps fils. Addition du 15 novembre au B. 106205.

Pain écossais. Barbaudy aîné. Addition du 17 janvier au B. 110032.

Papier hydrofuge isolateur et insecticide. Mierzejewski. Addition du 2 août au B. 110647.

Papier. Préparation de pâtes à papier par le traitement de chiffons chaîne-cotons, etc. Montmagnon. Addition du 17 mars et du 30 juin au B. 106519.

Papier. Fabrication avec les substances potagères. Jaubert, Blanc, Tonache et Roux. Addition du 10 octobre au B. 113676.

Peinture directe sur étoffes et tissus. Cleis. Addition du 7 décembre au B. 108780.

Photographie. Impression aux encres grasses. Despaquis. Addition du 6 mai au B. 105161.

Phylloxera. Parasites nuisibles à l'agriculture. Jobard. Addition du 24 mai au B. 109387.

Idem. Sa destruction par Goudenove. Addition du 14 juin au B. 109750.

Pile au bichromate de potasse. Camacho. Addition du 5 juillet au B. 109638.

Plaque creuse pour presses à chaud pour la fabricatiou de la stéarine, etc. Morane jeune. Addition du 15 septembre au B. 111277.

Poudres et pilules médicamenteuses. Dosage et conservation, administration. Limousin. Addition du 1er juin au B. 97304. *Idem.*, du 27 décembre.

Produit pour le nettoyage des étoffes. Patrelle. Addition du 28 novembre au B. 114806.

Réophores au charbon, métallisés pour lumière électrique. Reynier. Addition du 10 octobre au B. 109895.

Soies. Cuite des soies et leur surcharge. Milliquet. Addition du 20 octobre au B. 99690.

Soude brute de Warech. Sa fabrication. Pellieux et Mazé, Launay. Addition du 20 décembre 1875 au B. 92869.

Soufre. Production des hydrates sulfureux par la combustion du soufre en vase clos. Chevallet. Addition du 7 août au B. 109839.

Substances explosives. Nobel. Addition du 14 février au B. 110549.

Sucre. Moyen d'empêcher ou diminuer les incrustations pendant les évaporations des jus de betteraves et de cannes. Possoz. Addition du 15 janvier au B. 109428.

Sucre. Langen. Addition du 7 février au B. 99156.

Sucre. Perfect. dans la fabrication. Lebée. Addition du 4 mars au B. 93967.

Sucre. Extraction des jus de la canne et emploi des résidus. Mignon et Rouart. Addition du 8 juillet au B. 108761.

Sucre. Ensemble de moyens. Casalonga. Addition du 26 septembre au B. 111857.

Tannage des cuirs par l'électricité. De Meritens. Addition du 27 septembre au B. 104288.

Tartrifuge lubrifiant. Bernhard. Addition du 2 décembre au B. 114718.

Teinture. Pluie de teinture. Renard. Addition du 26 février au B. 105703.

Teinture. Application pour toutes étoffes devant subir le foulage. Grison. Addition du 8 mai au B. 105528.

Teinture. Procédé. Robert. Addition du 9 octobre au B. 113817.

Teinture des fourrures. Mathias. Addition du 21 octobre au B. 110018.

Teinture. Procédés par mordançage et épaillage simultanés sur étoffes de laine, laine en poil, etc. Grison. Addition du 13 novembre au B. 110874.

Thermomètre métallique pour les observations thermiques, médicales, chimiques, etc. Tremeschini et Comp. Addition du 18 septembre au B. 109634. Addition du 28 septembre.

Traitement du goëmon français pour en extraire l'iode et le brome. Herland. Addition du 29 janvier au B. 109556.

Varechs. Distillation et incinération. Glaizot. Addition du 13 mai au B. 108289.

Verre durci. Procédé pour l'obtenir. Gerike. Addition du 28 mai au B. 107602.

Verre. Fabrication du verre, du cristal et des objets recouverts d'un émail. Jacquand. Addition du 8 novembre au B. 110148.

EXPOSITION DE LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

A L'OCCASION DU CINQUANTIÈME ANNIVERSAIRE DE SA FONDATION

RAPPORT

Sur l'Exposition des toiles teintes et imprimées et des produits chimiques, rédigé au nom d'une Commission spéciale,

Par M. Théodore Schneider.

PRODUITS CHIMIQUES

Il suffisait de jeter un coup d'œil rapide sur la belle exposition des produits chimiques pour constater, qu'à peu d'exceptions près, les produits exposés étaient ceux qui servent, soit à la fabrication des matières colorantes, soit à la préparation des couleurs d'impression, ou ceux enfin qu'on utilise dans l'industrie des toiles peintes en général.

Les détails que la plupart des exposants ont consenti à nous fournir sur l'époque de l'introduction de leur industrie dans notre centre manufacturier, ainsi que sur l'importance et les développements progressifs de leur fabrication, trouveront leur place naturelle dans le catalogue général faisant suite au présent rapport, et nous permettront de borner nos citations à la seule énumération des produits qui offrent un intérêt spécial ou qui sont de découverte récente.

En suivant l'ordre des expositions individuelles, nous nous trouvons d'abord en face des importants produits des fabriques de Thann et de Bellevue. Ces produits sont universellement connus et justement appréciés des industriels de notre contrée, en raison de leur grande pureté et de la parfaite constance de leur titre. Outre la série des acides usuels et de leurs principaux dérivés salins, tels que : les sels et cristaux de soude, les silicate, stannate, sulfite et bisulfite, sulfate et bisulfate de sodium, les nitrates de plomb, de cuivre, de fer, le chlorure de chaux et les divers chlorures d'étain, ils comprennent encore le vert Guignet et les produits fournis par la distillation du bois. Nous citerons spécialement un sel d'étain d'une pureté remarquable, le silicate de soude en cristaux et un gros bloc de soufre provenant de la régénération économique d'une partie du soufre contenu dans la charrée que fournit le lessivage des soudes brutes. Nous rappellerons aussi que la fabrique de produits chimique de Thann est un des rares établissements qui fabriquent l'acide tartrique cristallisé.

L'exposition de MM. Durand et Huguenin, de Bâle, renfermait une belle collection de matières colorantes artificielles, dont quelques-unes, de découverte assez récente, présentent au plus haut degré le phénomène de la fluorescence. Nous citerons le rose de naphtaline, l'anhydride phtalique, la résorcine et ses dérivés colorés, tels que : la phtaléine résorcique ou fluorescéine, la fluorescéine bromée ou éosine, l'éosine méthylée ou primerose. Ces deux derniers colorants, dont les splendides nuances l'emportent sur l'éclat et la vivacité des couleurs d'aniline, ont eu la bonne fortune de faire leur entrée dans le monde à l'occasion de la fête du bal-coton.

Viennent ensuite la galléine ou phtaléine pyrogallique, et son dérivé, la céruléine, qui, de même que les autres phtaléines, ont vu le jour dans le laboratoire du chimiste Bæyer. La galléine, que ses propriétés tinctoriales rapprochent du campêche, teint en violet les mordants de fer et d'alumine. Quant à la céruléine, elle teint en vert les mordants d'alumine, mais son meilleur mordant paraît être l'oxyde de chrome. Par suite de son insolubilité dans l'eau, elle exige, comme dissolvant, l'emploi du bisulfite de sodium. Ces deux nouveaux colorants, que MM. Durand et Huguenin livrent également au commerce, se font remarquer par la solidité de leurs nuances ; toutefois leur défaut de vivacité paraît devoir en restreindre les applications. L'heureuse idée de composer un panneau en étoffes plissées, ainsi qu'un bouquet de fleurs artificielles, teints tous les deux avec les diverses matières colorantes préparées industriellement par MM. Durand et Huguenin, n'a pas peu contribué à attirer l'attention des visiteurs sur la belle exposition dont nous venons de parler.

MM. d'Andiran et Wegelin ont exposé une vaste collection de couleurs vapeur prêtes à être épaissies et imprimées, ainsi qu'une belle série de laques colorées, à l'usage des teinturiers et des imprimeurs sur coton, laine, soie et papiers peints. Comme produits spéciaux de cette maison, nous avons à signaler d'abord le jaune et l'orange de cadmium, puis le carmin de cochenille, dont les exposants ont été les premiers à introduire la fabrication dans notre centre industriel, et enfin l'alumine en gelée, destinée à préparer l'acétate d'alumine, qui sert de mordant pour les roses et les rouges. Ce dernier produit est régulièrement titré et fournit des mordants sûrement dosés en alumine, avantage précieux pour les consommateurs qui désirent se dispenser de l'obligation de procéder eux-mêmes à ce dosage.

L'étalage de la maison Cl. Courtois et Comp. renfermait de très-beaux spécimens de tous les produits de sa fabrication, tels que : benzine, nitrobenzine, aniline, toluène, nitrotoluène, pseudo-toluidine, toluidine cristallisée, nitrate et chlorhydrate d'aniline, laque noire d'aniline, indigo blanc, naphtylamine, gris et grenat de naphtylamine, etc.

La benzine employée pour la fabrication de l'aniline doit, selon la destination de cette dernière pour la production de rouge, de bleu ou de noir, renfermer des quantités variables

de benzine et de toluène. Toutefois la transformation de pareils mélanges d'hydrocarbures en dérivés nitrés et en alcaloïdes correspondants présente certains inconvénients et exige de la part du fabricant une attention tellement soutenue pendant les diverses phases des opérations, qu'on préfère généralement aujourd'hui suivre la méthode de Coupier, en réalisant la séparation préalable des divers hydrocarbures, tels que : benzine, toluène, xylène, etc. En soumettant la benzine commerciale à la distillation fractionnée dans l'appareil perfectionné de Coupier, MM. Courtois et Comp. en retirent séparément la benzine et le toluène. Ils transforment ensuite chacun de ces hydrocarbures en dérivés nitrés, et enfin en aniline et en toluidine. Les beaux échantillons de benzine cristallisable, d'aniline à l'état de pureté presque absolue et de toluidine cristallisée, qui figuraient également dans l'étalage des exposants, dénotent une habileté consommée dans le maniement des alambics. Cette dernière substance, toutefois, constitue plutôt un produit de laboratoire qu'un produit commercial proprement dit; car elle est rarement demandée par les industriels. Parmi les autres produits fabriqués par MM. Courtois et Comp., au prorata des demandes du consommateur, nous citerons encore le grenat et le gris de naphtylamine, le bleu-indigo-vapeur et la laque noire d'aniline. Cette dernière se présente sous forme de précipité et sert à faire des noirs à l'albumine très-intenses. Quant à l'indigo réduit, il offre l'avantage de pouvoir facilement être associé à toutes les autres couleurs « vapeur ».

Les maisons Charles Gerbaut et Henri Gerbaut, qui ont été les premières à introduire dans le département du Haut-Rhin la fabrication de l'albumine du sang, avaient exposé toutes les deux des échantillons d'albumine du sang de très-belle qualité. Quoique l'impression des couleurs claires et vives exige généralement l'emploi exclusif de l'albumine d'œufs, et que l'albumine du sang ne serve qu'au fixage des couleurs foncées et rabattues (gris, mode, etc.), les progrès réalisés dans l'industrie des exposants sont tels, et les produits obtenus de si belle apparence, qu'il y a lieu d'espérer que l'albumine du sang ne tardera pas à empiéter considérablement sur le domaine industriel jusqu'ici réservé au blanc d'œuf. Le produit connu dans le commerce sous la dénomination impropre de *sang cristallisé,* est très-employé dans les raffineries pour la clarification des sucres, et peut servir également dans la teinture des rouges turcs. Quant au sang desséché pour engrais, c'est le résultat de la dessiccation du caillot sanguin, préalablement privé de son albumine. Ce produit qui, à l'état sain, renferme jusqu'à 12 pour 100 d'azote, possède des propriétés fertilisantes qui, malheureusement, ne sont point appréciées à leur juste valeur par nos cultivateurs alsaciens.

L'exposition de M. Ernest Bourry comprenait une série d'échantillons d'huile mélangées pour graissage, destinées aux filatures, tissages, ateliers de construction, etc.

La chimie agricole se trouvait représentée à l'Exposition par l'intéressante série des produits que M. Breithaupt retire du houblon. On sait avec quelle facilité le houblon rancit par suite de l'altération de l'huile essentielle à laquelle il doit son arome. Cette essence, qui se trouve répartie sur une énorme surface dans les feuilles de la plante, se transforme par oxydation en acide valérique ou homologues de cet acide. M. Breithaupt a eu l'heureuse inspiration d'isoler cette huile essentielle et de la mettre en vente par quantités correspondantes à 100 hectolitres de bière. Le houblon, ainsi privé de son arome, mais renfermant l'intégralité de ses principes amers, se conserve sans altération et s'emploie comme à l'ordinaire. Le brasseur n'a plus qu'à ajouter le principe aromatique au moment opportun. M. Breithaupt prépare également un extrait amer de houblon concentré dans le vide, et qui remplace parfaitement le houblon privé de son huile essentielle.

L'exposition de M. Müller-Schultz comprenait toute une série de laques colorées et de couleurs « vapeur », ainsi que la plupart des produits chimiques spécialement employés dans l'impression et dans la teinture. On y remarquait de beaux spécimens de carmin de cochenille, des laques ponceau de cochenille, ponceau de coralline, de graine de Perse, la gelée d'alumine pure et les mordants d'alumine, de fer et de chrome, l'orange de chrome, les chromates de baryte, de plomb et de zinc, le chlorate de soude, l'acide chlorique pur noir, etc., etc.

M. Jules Roth avait exposé une collection de produits appartenant à toutes les branches de la chimie industrielle : matieres colorantes, huile de graissage, réactif pour l'essai des

huiles, matières protéiques pour le lustrage et le retannage des cylindres de filature, échantillons de coton teints avec des vins purs et mélangés, huile de pépins de raisin, caramel employé comme matière colorante, etc., etc. C'est en faisant agir l'acide azoto-sulfurique sur l'acide phénique, que M. Jules Roth obtint, en 1863, la matière colorante brune à laquelle il a donné le nom de *phénicienne*. Ce colorant, qui teint la laine et la soie sans le secours des mordants, fournit des nuances très-variées et très-solides appartenant au genre havane. Les fichus de soie et écheveaux de laine et de soie teints par l'inventeur, en 1863, et exposés par lui, avaient conservé l'éclat et toute la fraîcheur primitive de leurs nuances. En soumettant en vase clos l'acide phénique anhydre à l'action prolongée du carbonate d'ammoniaque sec, M. Jules Roth a obtenu récemment une nouvelle matière colorante qu'il appelle *grisophénylamide*, et qu'il expose pour la première fois aux regards du public sous trois formes différentes : en poudre, en pâte et en voie de formation. Ce colorant, que l'inventeur n'a pas encore livré au commerce, teint la laine et la soie en très belles nuances grises, résistant au savon aussi bien qu'à l'action des acides et de la lumière solaire. Plusieurs fichus de soie, teints en gris au moyen de la grisophénylamide, décoraient l'étalage de l'exposant. Quant aux produits lubrifiants, désignés sous les noms de *pyroléine*, de *spermaceti inoxydable*, de *graisse à piston chimiquement pure*, ils ont, ainsi que le réactif pour l'essai des huiles et la méthode d'analyse des vins du même auteur, fait l'objet de plusieurs communications présentées à diverses époques à la Société industrielle, et nous n'avons pas à nous y arrêter ici.

L'intéressante exposition de M. J.-G. Gros contenait les diverses matières colorantes dérivées de l'orseille. C'est en soumettant les lichens à orseille à une série de préparations spéciales, qu'on arrive à transformer les principes incolores qu'ils renferment en matières tinctoriales, dont les nuances varient du rouge grenat au rouge violacé et au violet Ces produits colorants qui se trouvaient exposés en pâte, en extraits et en poudre sèche (*cud-bear*), sont employés en teinture et en impression sur laine et sur soie, et fournissent les splendides nuances que présentaient les gammes chromatiques exposées par M. Gros. Cette fabrication, jadis introduite à Mulhouse par l'exposant, se tient à la hauteur de tous les perfectionnements et fournit des produits très-estimés, dont la qualité n'a pas encore été surpassée. La même maison fabrique également, par le procédé Jules Roth, l'huile de graissage connue sous le nom de *pyroléine spermaceti*.

L'exposition de l'École supérieure de chimie, par laquelle nous terminerons ce chapitre, a permis à tout le monde de se rendre compte d'une partie du champ d'activité dans lequel se meut cette Ecole. Parmi les produits préparés par les élèves durant les trois derniers mois qui ont précédé l'exposition, nous avons remarqué tout d'abord les préparations obtenues au moyen des résidus de fabrication, ainsi que celles des colorants les plus employés en teinture et en impression. En citant plusieurs de ces préparations appartenant au domaine de la chimie organique, nous ne nous laisserons pas guider, comme on pourrait le supposer, par le choix de quelques noms ronflants, mais bien par l'intérêt scientifique qui s'attache à ces produits, intérêt rehaussé par toute l'étendue des connaissances chimiques que nécessite leur préparation irréprochable.

Les corps qui ont plus particulièrement fixé notre attention sont les suivants : indigotine, isatine, urée artificielle, biamidobenzol, azodinaphtyldiamine, azotate de diazobenzol, alpha- et bêtasulfonaphtalate de calcium, acide phtalique, acide chloroxynaphtalique, para- et orthonitrotoluol, métanitroparatoluidine, acétométanitroparatoluidine, bichlorhydrate d'azonaphtilamine, orthosulfacide de paramidotoluidine.

MM. Ch. Kopp et Fr. Goppelsrœder, professeurs à l'École de chimie, avaient exposé les résultats de l'analyse spectrale d'un grand nombre de matières colorantes et d'étoffes teintes et imprimées. Cette étude se trouvait résumée dans une série d'environ deux cents spectres peints au pastel par le professeur Ch. Kopp et provenant de l'examen spectral d'environ quarante substances colorantes, parmi lesquelles nous citerons la murexide, la fuchsine, l'azaléine, l'éosine, les corallines jaune et rouge, l'acide picrique, la dinitronaphtaline, le bleu de Lyon, la cyanine, le bleu de diphénylamine, les outremers vert, bleu et violet, les noirs d'aniline, l'indigo, les verts à l'aldéhyle et au méthyle, les violets Hoffmann, Poirier, Perkin, etc.

Pour les couleurs plastiques, opaques ou insolubles, comme les outremers, noirs d'aniline, etc., l'analyse s'est bornée à l'examen du spectre de projection obtenu en plaçant dans le faisceau multicolore émergeant d'un prisme de flint, un papier à émeri très-fin, préalablement recouvert d'une couche uniforme de matière colorante.

Quant aux couleurs solubles dans l'eau, l'alcool ou tout autre véhicule, elles ont été examinées directement au spectroscope. En commençant par des dissolutions au millième, on a poursuivi la dilution par progression géométrique jusqu'à ce que le spectre normal fût atteint, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'influence de la couleur sur le spectre fût devenue insensible. 1 gramme de matière colorante se trouvait ainsi successivement dissous dans 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64.... litres de véhicule. La série complète des spectres n'était représentée que pour la cyanine. Pour les autres couleurs, on s'était borné à reproduire les six spectres principaux, c'est-à-dire ceux dans lesquels une nouvelle couleur s'introduit.

Les auteurs se proposent d'ailleurs de poursuivre leurs recherches sur ce sujet et d'examiner successivement :

« Si une même matière colorante, préparée par différents procédés ou produite directement sur l'étoffe, présente le même spectre;

« Quelle pourrait être, au point de vue de la nuance et de la puissance tinctoriale, l'influence de l'homologie et de l'isomérie des radicaux organiques introduits dans les colorants;

« Quelle est l'influence de la basicité des acides combinés aux bases colorantes et celle de l'acidité et de la nature des bases combinées aux acides colorants;

« Ils compareront les couleurs appliquées sans aucun mélange et à l'état sec sur du papier à l'émeri avec ces mêmes couleurs fixées par teinture ou impression d'après les diverses méthodes en usage;

« Ils détermineront enfin l'influence des différents épaississants, ainsi que celle du vaporisage et de l'avivage. »

Les investigations ainsi poursuivies dans toutes les directions promettent d'aboutir à une méthode d'analyse, permettant, non-seulement de distinguer rapidement l'un de l'autre des colorants de nuances semblables, mais fournissant également un moyen facile et expéditif d'établir la valeur commerciale de certains produits colorants, les indigos par exemple.

Il nous reste enfin à mentionner toute la série, si riche d'avenir et de curiosité, des matières colorantes que M. Goppelsrœder a obtenues par l'électrolyse d'une foule de composés organiques et principalement des corps de la série aromatique. Les études électro-chimiques en question ont déjà conduit leur auteur à d'importantes découvertes, telles que celles de la formation du noir d'aniline et de l'alizarine par voie électrolytique. Elles ont d'ailleurs fait l'objet d'une communication lue à la Société industrielle dans la séance du 11 mai 1876, et c'est pour cette raison que nous nous bornerons à la simple énumération des divers corps, qui ont été soumis à l'action décomposante du courant voltaïque. Ce sont : sels d'aniline pure en solution neutre ou acide, sels de toluidine (toluidine cristallisée et pseudotoluidine), sels d'aniline en solution alcaline, sels d'aniline commerciale pour rouge en solution alcaline, sels de méthyldiphénylamine, sels de diphénylamine, sels de méthylaniline, sels de naphtylamine, anthraquinone.

La plupart des produits électrolytiques étaient accompagnés de flottes de soie teintes avec les diverses matières colorantes obtenues.

Dans l'exposition de l'École de chimie, figuraient encore plusieurs composés nouveaux obtenus par M. Camille Kœchlin, et parmi lesquels nous mentionnerons, comme particulièrement intéressants, le chromate double de plomb et de potassium, et l'hydrate d'aluminium solide provenant de la gelée d'alumine du commerce, séchée par un procédé qui en conserve la solubilité dans l'acide acétique étendu.

DÉTAIL DES OBJETS EXPOSÉS

D'Andiran et Wegelin, à Mulhouse. — *Fabrication de couleurs, laques et produits chimiques spéciaux, employés dans l'industrie des toiles peintes et papiers peints.*

Cette maison a, dès 1864, commencé en grand l'industrie, qui n'existait pas alors à Mul-

house, des laques colorées, à base de matières colorantes artificielles ou végétales, minérales ou animales, à l'usage de MM. les teinturiers et imprimeurs sur coton, laine, soie ou papiers peints.

Cette industrie, qui a suivi les découvertes successives de la chimie des matières colorantes depuis cette époque, s'est progressivement développée et tend tous les jours à s'augmenter à cause des services qu'elle rend dans tous les centres de fabrication de tissus imprimés d'Europe et d'Amérique, où les recherches doivent souvent céder le pas aux besoins journaliers et impérieux de la fabrication.

Entre autres spécialités, MM. d'Andiran et Wegelin ont surtout cherché à livrer économiquement à l'industrie des toiles peintes :

L'alumine et ses dérivés, sous la forme la plus pure et la plus concentrée;

Les mordants de fer, de chrome, etc.;

Le charbon chimique de Barreswil (noir de fumée calciné, lavé), produit délicat à obtenir et dont l'emploi supprime tous les désagréments et soins habituels qu'exigent les noirs de fumée ordinaires;

La cochenille et tous ses dérivés, et particulièrement le carmin de cochenille, matière colorante qui, il y a à peine quinze ou seize années, valait encore environ 500 francs le kilogramme. En introduisant cette fabrication à Mulhouse, dans le courant de l'année 1870, MM. d'Andiran et Wegelin ont tout à la fois contribué à généraliser l'emploi du carmin de cochenille, grâce à une réduction sensible du prix de vente, et mis notre centre industriel à même de continuer la production d'articles où cette matière colorante figurait pour une part importante, à une époque où les communications avec les lieux monopoles de production se trouvaient complétement interrompues;

Les dérivés et combinaisons métalliques et sodiques du soufre;

Toutes les laques colorées en général, et particulièrement celle produisant un noir d'aniline stable par application, ne verdissant plus aux acides; un bleu indigo s'obtenant sur tissu par vaporisage direct, etc., etc.

Ernest Bourry, à Dornach, près Mulhouse. — *Fabrique d'huiles pour filatures, tissages, ateliers de construction et chemins de fer.* — Produits chimiques. Drogues pour teinture et impression.

A. Breithaupt, à Haguenau (Alsace). — *Fabrication de produits de houblon et de malt à l'usage de la brasserie.*

Objets exposés :

Echantillon de houblon conservé, huile essentielle de houblon, arome essentiel de houblons divers, extrait amer de houblon, résine de houblon, principe cristallin amer du houblon, principe colorant retiré de la tige du houblon, tannin retiré de la racine du houblon.

Cl. Courtois et Comp., à Mulhouse. — *Fabrique de benzine, nitrobenzine, aniline, chlorhydrate et nitrate d'aniline, bleu indigo-vapeur, naphtylamine.*

C'est en 1864 que MM. Cl. Courtois et Comp. introduisirent à Mulhouse la fabrication de l'aniline, en se bornant tout d'abord à la transformation de nitro-benzine commerciale en aniline. Cette industrie fut bientôt complétée par l'adjonction de la fabrication de la nitrobenzine et ne tarda point à prendre un rapide développement. En 1869, la Société industrielle décerna à MM. Courtois et Comp. une médaille de bronze pour l'introduction de cette nouvelle industrie dans le département du Haut-Rhin, et en 1872 une médaille d'argent leur fut accordée à l'Exposition de Lyon.

En présence du développement croissant donné à leur industrie, les exposants furent bientôt amenés à fabriquer eux-mêmes l'acide nitrique indispensable à la préparation de la nitrobenzine.

L'indication de quelques chiffres servira d'ailleurs à caractériser très-exactement l'importance actuelle de cette fabrication.

L'usine de la Mertzau produit journellement :

Nitro-benzine	De 2,000 à	2,500	kilogrammes.
Aniline	1,200	1,500	—
Chlorhydrate d'aniline	400	500	—
Acide nitrique à 40° Baumé	1,800	2,000	—

Pour les autres produits, tel que le bleu indigo-vapeur, la laque noir d'aniline, les gris et grenat de naphtylamine, la production varie en raison de la consommation sans acquérir, à beaucoup près, l'importance de l'industrie principale.

Les grenat à gris de naphtylamine commencent à prendre une certaine importance dans l'impression des tissus ordinaires qui ne demandent pas de couleurs vives. Ils présentent l'avantage d'être très-solides, mais ils ont l'inconvénient d'exhaler une odeur infecte qu'on a toutefois réussi à masquer partiellement dans ces derniers temps.

Quant au bleu indigo-vapeur, il paraît appelé à un grand avenir, à en juger par la progression constante de la consommation. Ce bleu réduit s'emploie aussi bien au vaporisage que pour le passage en chaux. Dans le premier cas, il peut s'associer aux couleurs garance ou alizarine ou à toute autre couleur vapeur. Dans le second cas, il est plus beau que ce que l'on a fait jusqu'ici. Les fonds unis avec réserve sont d'une régularité parfaite, et le prix de revient est moins élevé que ce que l'on obtient d'ordinaire en fabrique pour la même nuance.

L. Durand et Huguenin, à Bâle. — *Fabrique de matières colorantes artificielles.*

Groupe naphtalique : Naphtaline, nitronaphtaline, naphtylamine, rose de naphtaline (magdala).

Groupe résorcique et phtalique : Résorcine, acide phtalique anhydre, fluorescéine, éosine D. H. soluble à l'eau, primerose jaune soluble à l'alcool, primerose violette soluble à l'alcool, jaune, galléine, céruléine, safranine, curcumine.

Produits préparés pour impression et produits chimiques : Bleu d'Alsace, bleu de Lorraine, vert préparé D. H., arsénite de glycérine, chlorure de fer 43° Baumé, nitrate de fer 50° Baumé, nitrate de cuivre 55° Baumé, acide pyrogallique, aluminate de soude 40° Baumé, nitrate de zinc 55° Baumé.

Fabrique de produits chimiques de Thann (ancienne maison Charles Kestner). Société anonyme à Thann et à Mulhouse.

La fabrique de produits chimiques de Thann a été fondée, en 1807, par M. Charles Kestner père. Elle ne préparait alors qu'un petit nombre de produits et en quantités très-limitées : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide tartrique et le sel d'étain.

En 1823, M. Charles Kestner fils, qui venait de prendre la direction de la fabrique de son père, y introduisit la fabrication du sel de soude et celle de l'acide chlorhydrique. A ces fabrications vinrent s'adjoindre successivement celle des divers produits dont il sera parlé ci-après.

La fabrication la plus importante de Thann est aujourd'hui celle de l'acide sulfurique, lequel est en partie employé par la fabrique de produits chimiques à la préparation de produits ultérieurs, et livré pour le reste aux nombreuses industries qui utilisent l'acide sulfurique en nature.

L'acide sulfurique consommé par la fabrique de produits chimiques elle-même est presque exclusivement employé à la fabrication des produits dérivés du sel. La décomposition du sel (chlorure de sodium) par l'acide sulfurique produit simultanément le sulfate de soude et l'acide chlorhydrique, lesquels donnent naissance à deux séries distinctes de produits fabriqués à Thann.

Le sulfate de soude (employé en nature par les verreries) produit par ses transformations successives : le sel de soude qu'emploient les blanchiments, les verreries et les savonneries ; les cristaux de soude employés pour le blanchiment et pour les usages domestiques ; la soude caustique, le silicate de soude, le stannate de soude, le sulfite et le bisulfite de soude, le bisulfate de soude, employés par l'industrie des impressions sur étoffes.

L'acide chlorhydrique, employé par les blanchiments et les papeteries, donne par ses

transformations successives : le chlorure de chaux, employé au blanchiment des étoffes et des matières textiles, et les divers chlorures d'étain : sel d'étain, deuto-chlorure d'étain, oxymuriate d'étain, sel pour rose.

Les autres produits aujourd'hui fabriqués à Thann sont l'acide nitrique et les nitrates qui en dérivent : nitrate de plomb, nitrate de cuivre, nitrate de fer; le sulfate de zinc; l'acide tartrique; l'acide acétique (vinaigre de bois), et le vert Guignet (oxyde de chrome hydraté), lequel vert, inaltérable à la lumière et à la plupart des agents chimiques, est employé par l'industrie des impressions sur coton et par celles des papiers peints.

Quelques chiffres pourront donner une idée assez exacte de développement de la fabrique de Thann depuis une vingtaine d'années, développement qui a d'ailleurs suivi celui de l'industrie du Haut-Rhin.

Consommation de la fabrique de Thann, exprimée en tonnes :

	Houille.	Sel.	Soufre ou pyrites sulfureuses.
En 1855	4,800	1,250	840 = 1,900 pyrites.
En 1865	8,500	2,300	2,500 —
En 1875	12.400	3,000	4,100 —

Charles Gerbaut, à Mulhouse. — *Fabrique d'albumine de sang. Sang cristallisé pour teinture et raffinerie. Sang desséché pour engrais.*

Henri Gerbaut, à Belfort, Mulhouse, Nancy. — *Fabrique d'albumine de sang. Sang cristallisé pour teintureries. Sang cristallisé pour raffineries. Sang desséché pour engrais.*

Les maisons Charles Gerbaut et Henri Gerbaut ont été les premières à fabriquer l'albumine de sang en Alsace, et c'est en vertu de l'introduction de cette nouvelle industrie dans le Haut-Rhin que la Société industrielle leur a décerné une médaille d'honneur en 1869. A l'époque de la création de cette industrie, vers 1860, le produit en question était d'autant plus intéressant qu'il était rare et se fabriquait sur une petite échelle. Depuis, et notamment dans ces dernières années, cette industrie s'est considérablement développée, et pourra aisément arriver à fabriquer plus d'albumine de sang que l'industrie de l'impression sur étoffes ne pourra en consommer.

J.-G. Gros, à Mulhouse. — *Fabrique de matières colorantes. Extrait d'orseille préparé pour la teinture de la laine et de la soie, et pour l'impression; orseille en pâte; cud-bear (orseille séchée et pulvérisée). Huile dite* pyroléine sperma ceti *par le procédé Jules Roth.*

La fabrique d'orseille créée à Mulhouse par M. J.-G. Gros, il y a dix-huit ans, fournit tous les produits qu'on peut obtenir des lichens tinctoriaux, soit en pâte, soit en extraits ou en poudre (cud-bear). La perfection que l'exposant a obtenue dans cette fabrication a placé ses produits au premier rang, tant sous le rapport des rendements en teinture et en impression sur laine et en soie, que par la beauté des nuances. Aussi soutient-il avantageusement la concurrence des fabriques de France et d'Allemagne, tout en se maintenant au courant de tous les perfectionnements apportés dans la fabrication, par suite des variations dans les nuances exigées par la mode.

L'importance des ventes de la maison J.-G. Gros est annuellement de 600,000 à 650,000 kilogrammes dont 350,000 à 400,000 kilogrammes pour la France. En 1860, la Société industrielle a décerné à M. Gros une médaille d'argent pour l'introduction d'une nouvelle industrie dans le département du Haut-Rhin.

Kestner et Comp., à Bellevue, par Giromagny (Haut-Rhin). Dépôt à la fabrique de produits chimiques de Thann.

La fabrique de Bellevue, fondée en 1819 par M. Charles Kestner père et appartenant aujourd'hui à une société de famille formée des héritiers de M. Charles Kestner fils, a pour objet la fabrication des produits dérivés de la distillation du bois. Elle produit : le charbon de bois; l'acide pyroligneux; le pyrolignite de plomb; le pyrolignite de fer; le pyrolignite d'alumine, et le méthylène (esprit de bois).

Jusqu'à l'annexion de l'Alsace, elle produisait également l'acide acétique. Depuis cette époque, des considérations douanières ont fait cesser cette fabrication à Bellevue et l'ont fait transporter dans la fabrique de produits chimiques de Thann, qui a, avec celle de Bellevue, de nombreux intérêts communs.

La fabrique de Bellevue distille annuellement environ huit mille stères de bois. Cette quantité a peu varié depuis nombre d'années.

Edouard Muller-Schultz à Dornach. — *Fabrication de matières colorantes et produits chimiques, employés spécialement dans l'impression et dans la teinture.*

Objets exposés :

Carmin de cochenille, laques ponceau de cochenille, laque ponceau de coraline, laques de graines de Perse, noirs vapeur, laques de fustel et de Cuba, bleus d'Alsace clairs et foncés, verts solides clairs et foncés, oranges de chrome, noir de fumée épuré, chromates de baryte, de plomb, de zinc, bisulfite de soude, chlorure ferreux, gelée d'alumine pure, mordants d'alumine et de fer, acide chlorique pour noir, chlorate de soude, mordant de chrome, carmin rose, puces vapeurs solide, cachou minéral, etc., etc.

J. Roth, *chimiste*, à Mulhouse.

Objets exposés :

Phénicienne, grisophénylamide, pyroléine, sperma ceti inoxydable, huile de lin chimiquement pure, graisse à piston chimiquement pure et inoxydable, réactif pour l'essai des huiles, matières protéiques employées en remplacement des vernis pour le lustrage et le retannage des cylindres des machines de filature, échantillons de coton teints avec des vins purs et mélangés, huile de pépins de raisin, substance nouvelle extraite des rafles, caramel employé comme matière colorante.

IMPRESSIONS

ARTICLES D'AMEUBLEMENT

Le produit qui a reçu de si nombreuses applications dans l'ornementation de nos salles, produit qui décore nos portes, qui garnit nos fenêtres, qui s'étale en tentures, en panneaux, en tableaux même, est nécessairement celui qui sollicite tout particulièrement nos regards. La fabrication somptueuse des articles d'ameublement est d'ailleurs, de tous les genres d'impression, celui qui exige au plus haut degré le sentiment de l'art.

Nous ne craindrons point d'être démenti en affirmant que jamais encore la fabrication alsacienne, qui, pour cette spécialité, reste sans rivale, n'avait paru à une exposition antérieure avec autant d'éclat qu'en 1876. Les produits exposés excellaient, non-seulement par la qualité des tissus employés, mais encore par la parfaite harmonie des nuances et par la précision apportée à la pose des couleurs. Aussi peut-on dire, en toute justice, que la confection de l'article *meuble* a été portée par les fabriques alsaciennes au plus haut degré de perfection qu'elle ait jamais atteint.

Le genre meuble paraissait arrivé à son apogée à l'époque où l'on admirait, dans les produits de la maison Schlumberger-Kœchlin et Schwartz-Huguenin, leurs successeurs, les plus beaux garancés et les premières imitations de fleurs et de plantes naturelles, œuvres des chimistes Edouard et Gustave Schwartz et de leur dessinateur Tournier; puis, à cette époque encore où M. Thierry-Mieg et Comp. apportaient à l'industrie des toiles peintes, comme un tribut périodique, de nouveaux coloris et de nouveaux tissus. Malgré leur beauté, tous ces produits, d'une exécution si remarquable, se trouvent dépassés aujourd'hui à tous les points de vue.

Pour ce qui concerne les dessins, on peut dire que l'augmentation du nombre des artistes dessinateurs et graveurs est venu fournir à la fabrication un nouveau contingent d'élégance et de perfection. L'exagération même des dimensions n'est plus considérée comme un obstacle. Les dessins atteignent aisément jusqu'à un mètre et demi de hauteur, et l'infinie variété de leurs nuances exige parfois jusqu'à trois cents planches gravées pour l'impression à

la main. Tous les connaisseurs ont admiré un dessin multicolore, imprimé au rouleau, ayant un mètre quarante centimètres de rapport et portant deux sujets différents, dont l'un était approprié au dossier et l'autre au siége d'un fauteuil.

Quant aux tissus, ils se font remarquer par leur extrême variété. Les progrès réalisés sous ce rapport sont surtout relatifs aux tissus de coton et aux tissus mélangés, et sont principalement dus à l'infatigable initiative d'une maison (Tierry-Mieg et Comp.) qui, avec un incontestable succès, ne cesse de frayer les voies dans cette industrie. Les articles *perses*, lastings et reps laine paraissent avoir fait leur temps.

Sous le rapport des couleurs, on peut affirmer qu'aucun autre genre n'a plus largement profité des couleurs des alcaloïdes. Toutefois, la solidité du teint s'est considérablement améliorée, surtout depuis l'introduction si avantageuse des couleurs garances d'application. L'acquisition de ces couleurs a incontestablement marqué une ère nouvelle dans l'histoire des progrès successifs de la fabrication des toiles peintes. Aussi les imprimeurs alsaciens les utilisent-ils aujourd'hui sur une vaste échelle, grâce à la double économie de temps et de main-d'œuvre qui résulte de leur emploi. Ces couleurs offrent d'ailleurs le précieux avantage de permettre de nombreuses associations de couleurs d'enluminage, qu'il eût fallu rejeter autrefois comme incompatibles, ou appliquer seulement après les opérations préalables du garançage et de l'avivage.

Quoi d'étonnant dès lors que, dans les dessins multicolores, la plupart des rouges et des roses, qui ont figuré à l'Exposition, fussent des couleurs d'application, obtenues, soit à l'extrait de garance, soit à l'alizarine artificielle? Ces deux couleurs, en effet, constituent une sorte de noyau, autour duquel viennent se grouper d'autres couleurs *vapeur* supportant le même traitement et susceptibles, par conséquent, d'être imprimées de concert avec elles. C'est ainsi qu'on est arrivé à imprimer simultanément au rouleau, et par conséquent avec une remarquable précision dans la pose des couleurs, des dessins portant jusqu'à dix ou douze couleurs différentes, ayant toutes subi le traitement d'avivage du rouge et du rose (maison Thierry-Mieg et Comp.). Nous ferons remarquer, en passant, que les fabricants d'alizarine artificielle fournissent deux produits différents, dont l'un donne des rouges et des roses violacés, et l'autre des rouges et des roses qui se rapprochent du ponceau. Nous avons même remarqué à l'Exposition un meuble riche, à la planche, dans lequel ce contraste des rouges bleutés et des rouges ponceau avait été utilisé de la manière la plus heureuse.

S'il importe de constater que la multiplicité des couleurs *vapeur*, qui supportent le même traitement, a considérablement augmenté le nombre et la nature des couleurs qui figurent dans la palette du dessinateur, il faut reconnaître aussi que ce dernier pousse parfois jusqu'à l'exagération la liberté de ses allures. Aussi, n'est-ce pas sans un véritable étonnement qu'on a vu la maison citée plus haut octroyer au dessinateur une liberté presque illimitée et pousser la hardiesse jusqu'à entreprendre la reproduction de dessins peints à palette libre. De pareils tours de force ne peuvent s'exécuter que par des effets de gravure ou de savantes superpositions de couleurs, et les laborieuses recherches qu'ils nécessitent ne constituent certes pas une des moindres préoccupations du chimiste.

Il est de notre devoir de rappeler ici les beaux meubles imprimés sur laine, soie et tissus mélangés, qui ont été mentionnés dans l'introduction, et dont plusieurs maisons avaient exposé d'admirables spécimens (maisons Kœchlin-Baumgartner, Wilhem Frey et Comp., Thierry-Mieg et Comp.).

Tous les connaisseurs ont payé un juste tribut d'éloges à la bonne confection des tapis de table, fleurs et fantaisie, imprimés sur laine et sur tissu bourrette par la maison Thierry-Mieg et Comp., ainsi qu'à l'article tapis sur tissu canevas coton, petite et grande largeur, exposé par la maison Wilhelm Frey et Comp.

Nous devons une mention toute spéciale aux velours de coton coupés, à fond uni, en toutes couleurs, ainsi qu'aux belles impressions au rouleau et à la planche sur le même tissu, exposés par la maison Schlumberger fils et Comp. On sait que le velours donne à toutes les couleurs une intensité de ton qu'il est impossible d'obtenir au même degré avec aucun autre tissu. Mais l'impression écrase les poils du velours, l'épaississant les colle en

faisceaux irréguliers, et ce n'est qu'à l'aide d'un outillage spécial et par des procédés d'une exécution délicate qu'on parvient à les isoler et à les redresser, de manière à rendre au tissu toute la fraicheur primitive. Or, toutes les personnes initiées à ces difficultés, que l'impression sur velours est appelée à surmonter, ont été unanimes à constater que les articles exposés par MM. Schlumberger fils et Comp, portaient le cachet d'une fabrication aussi habile que soignée.

La maison Weiss-Fries avait exposé un très-beau médaillon à personnages, genre Louis XVI, imprimé au rouleau, rentrures à la planche, et qu'on pourrait considérer comme un des derniers représentants d'un genre qui avait été créé, en 1871, par MM. Thierry-Mieg et Comp., et qui paraît aujourd'hui à la veille de perdre les faveurs de la vogue.

Un genre spécial, digne à plus d'un titre de fixer l'attention, consiste dans la reproduction du style décoratif particulier aux siècles passés. S'inspirant du génie des artistes français et italiens des xv^e^ et xvi^e^ siècles, le dessinateur a fait à leurs œuvres d'admirables emprunts, et, par l'emploi des couleurs fanées, le chimiste est parvenu à imiter, avec une remarquable fidélité, jusqu'au coloris de ces articles d'ameublement. Ces imitations de vieux Gobelins étaient imprimées à la planche, en couleurs à l'huile, sur tissus spéciaux, et on peut affirmer qu'elles offraient tous les caractères d'une parfaite réussite (maisons Scheurer-Rott et Comp., Kœchlin-Baumgartner et Comp.).

On a beaucoup remarqué, dans l'étalage de la maison Scheurer-Rott et Comp., un panneau à deux couleurs, sur tissu lourd, et imitant par son éclat l'aspect de la soie. L'examen attentif du tissu montrait que cet effet à distance était réalisé par l'impression de paillettes d'or à la planche.

Le genre verdure, qui a pris une certaine extension, et qui consiste, on le sait, en dessins reproduisant des échappées de forêts et de paysages, encadrant parfois des scènes de chevalerie, de chasse ou de cour, se trouvait admirablement représenté dans les étalages des maisons Kœchlin-Baumgartner et Comp., Wilhelm Frey et Comp., Scheurer-Rott et Comp., Thierry-Mieg et Comp.

La maison Hofer-Grosjean avait également exposé de beaux spécimens de ce genre, mais entièrement imprimés au rouleau.

Dans le même genre, mais enrichis de guirlandes de fleurs, on admirait les splendides rideaux exposés par la maison Gros Roman Marozeau et Comp., aussi étonnants par l'admirable netteté de l'impression que par la vivacité des couleurs et l'infinie variété des nuances. En effet, on n'y comptait pas moins de cinquante-deux couleurs différentes, toutes imprimées à la planche.

Un article auquel la fabrication somptueuse du meuble est sans contredit redevable d'une partie de ses plus beaux succès, c'est le rouge turc, si remarquable par l'éclat et la solidité de ses nuances. Ce fut à l'Exposition de 1810 que Daniel Kœcklin fit voir les premiers rouges turcs, enluminés d'après le procédé d'enlevage qu'il avait découvert en 1808. Ce procédé, qui a si puissament contribué à la fortune du rouge d'Andrinople, n'a guère été modifié depuis. Les dessins même ont conservé le style de l'article fondamental et sont devenus, sous ces formes (cachemires, petits bouquets, ainsi que shawls à fleurs et cachemires), des genres classiques pour plusieurs nations. Quant à l'huilage, qui est une des opérations fondamentales du procédé de teinture en rouge turc, il a subi d'importantes modifications. Les expositions sur pré, qui faisaient dépendre cette fabrication de la pluie et du beau temps, ont été supprimées et remplacées par des expositions dans des étuves chauffées à des températures où l'huile commence à jaunir. C'est à notre compatriote, M. Steiner, de Church (Lancashire), que nous devons ce perfectionnement (1830).

Les enlevages sur rouge d'Andrinople sont parfois poussés à tel point, que le rouge conservé sur le tissu n'occupe plus qu'une très faible partie de la surface du dessin. Enfin, les procédés de couleurs *enlevage* permettent de faire apparaître les parties enlevées en diverses couleurs, telles que jaune, vert, bleu ou noir, véritables substitutions chromatiques au rouge uniforme primitivement obtenu par teinture. Quant aux blancs, ils peuvent à leur tour être chargés de diverses couleurs *vapeur* rentrées à la planche.

S'il s'agissait d'expliquer pourquoi la teinture et l'impression des rouges turcs ont aujour-

d'hui complétement déserté notre métropole industrielle, où elles ont pris naissance, il suffirait de rappeler que, pour l'exportation de l'article rouge turc ordinaire, destiné à la grande masse des consommateurs, les industriels alsaciens se trouvaient placés vis-à-vis de l'Étranger, au point de vue de la fabrication à bon marché, dans des conditions d'infériorité manifestes, grâce aux tarifs douaniers en vigueur à l'époque dont nous parlons (1), En effet, la supériorité de la fabrication alsacienne ne réside nullement dans le bas prix de ses marchandises; elle ne devient manifeste que dans les articles où le bon goût, c'est-à-dire, la parfaite ordonnance du dessin, le choix du tissu, l'harmonieuse association des couleurs, forme une condition essentielle de succès. Mais, si le rouge turc n'a pu s'exporter d'Alsace dans l'article courant, il a néanmoins réussi à se maintenir dans la fabrication du meuble riche.

Dans l'étalage de la maison Ch. Steiner, de Ribeauvillé, dont les produits excellent à la fois par leur belle exécution et par la qualité des tissus employés, nous avons observé un fond rose sur tissu huilé, sur lequel on avait imprimé, façon rouge turc, trois autres tons de rouge et de rose. Les blancs enlevés sur fond rose avaient reçu ensuite l'application de diverses couleurs *vapeur*, de sorte que les rouge et rose primitifs n'occupaient plus qu'une très-faible partie du dessin. Dans le même étalage, un autre article, sortant du mode de fabrication ordinaire, et formant une sorte de réminiscence du passé, consistait en fonds bleus cuvés, auxquels on avait fait subir le même traitement d'enlevage que pour rouge turc, de façon à produire des dessins multicolores très-variés.

La fabrication du rouge turc, qui est hérissée de tant de lenteurs et de difficultés, a réalisé un important progrès en arrivant à abréger considérablement la durée des opérations, sans aucun préjudice de la belle qualité de la marchandise.

A la fabrication du rouge turc on peut rattacher encore l'application fréquente d'un mordant organique, l'acide sulfoléique qui, proposée à diverses époques à notre industrie, n'y est acceptée d'une manière pratique que depuis l'exemple que nous a donné la maison de Wesserling pour le bleus d'aniline et les rouges à l'alizarine artificielle. Ce procédé, qui ne nécessite plus les opérations du savonnage et de l'avivage, si nuisibles à certaines couleurs, est appliqué aujourd'hui à une foule de couleurs d'enluminage et même dans certaines opérations de teinture. Tous les connaisseurs ont admiré, dans un meuble riche, simplement lavé, qui figurait dans l'étalage de Wesserling, certaine bande rouge, dont l'éclat paraissait aussi vif que celui qu'on obtenait autrefois par voie de teinture.

C'est au même titre que nous avons à signaler les beaux spécimens des applications de l'alizarine, tels que les fonds rouges et dessins grisailles des maisons Weiss-Fries, Wilhelm Frey et Comp., Société d'impression alsacienne, etc. Ces fonds rouges sont des couleurs *vapeur*, qui ont presque atteint toute la vivacité des fonds qu'on obtenait autrefois par teinture, résultat auquel on n'a pu parvenir que par la substitution de l'alizarine artificielle à l'extrait de garance, qui n'avait jamais pu fournir des fonds aussi vifs ni aussi unis.

L'énumération de tant d'articles divers, appartenant à la catégorie du meuble riche, pourrait faire croire au lecteur que l'ameublement somptueux se trouvait seul représenté à l'Exposition. Ce serait une erreur, car, bien que le meuble riche occupât en réalité une très-large place, le meuble simple d'une à cinq couleurs ne faisait point défaut. Certains spécimens de cet article étaient même à tous égards dignes d'attirer les regards du visiteur.

Nous citerons tout d'abord un grand rideau satin bleu de ciel, dessin fleurs *grisaille*, à quatre couleurs, de la maison Thierry-Mieg et Comp., dont les nuances, admirablement assorties avec la couleur du fond, produisaient l'effet le plus harmonieux.

Plusieurs portières des salles d'Exposition, fournies par la Société alsacienne d'impression, étaient également des meubles à deux couleurs, imprimées sur étoffe lourde, et il fallait y

(1) Il n'est pas sans intérêt de signaler ici l'énorme développement qu'a prise à l'étranger, et notamment en Angleterre et en Suisse, la fabrication de l'article rouge turc ordinaire, développement qui correspond aujourd'hui au décuple de la production primitive de cet article en Alsace. Une seule maison de Glascow emploie journellement jusqu'à 1,500 kilogrammes d'alizarine artificielle pour la fabrication du rouge turc ordinaire.

regarder de très-près pour s'assurer qu'on avait affaire à des effets d'impression et non de tissage. La même maison avait exposé des dessins à deux couleurs à fond couvert, et notamment des fonds rouges et roses très-bien réussis.

Dans l'article meuble simple à fond bis, nous avons remarqué des dessins *ramage*, rouge et rose, double-bleu, puce et cachou, grenat et olive, etc., très-soigneusement fabriqués par les maisons Frères Meyer, Zürcher frères, Kœchlin-Baumgartner et Comp., Weiss-Fries, Wilhelm Frey et Comp., Société alsacienne d'impression, etc. Dans le meuble fond bis à trois couleurs, nous mentionnerons encore le coloris classique du rouge, noir et orange, pour la production duquel la Société alsacienne d'impression a essayé de se servir de l'orange à la nitro-alizarine, au lieu de l'orange de chrome jusqu'ici exclusivement employé pour cet article.

Pour terminer, il nous reste à citer dans l'étalage de la maison Scheurer-Rott et Comp. un article à quatre ou cinq couleurs, dans lequel les ombres et les lumières étaient distribuées de manière à produire l'illusion du relief propre aux articles velours.

Avec tous les auxiliaires de la science et de l'art que nous avons énumérés, on comprend aisément que le succès ne pouvait faire défaut. Aussi n'y a-t-il point à s'étonner que la fabrication du genre meuble riche ait cessé d'être le monopole de deux maisons, pour devenir une branche industrielle commune à toutes. N'est-ce point elle d'ailleurs qui, de concert avec les splendides impressions sur jaconas et organdis, a puissamment contribué à porter l'industrie alsacienne des toiles peintes dans la sphère élevée, où elle règne sans rivale et où sauront la maintenir l'habileté de nos coloristes et le génie industriel de nos manufacturiers?

ARTICLE VÊTEMENT

Lorsqu'on passe aux articles d'indiennes, on est surpris de n'y plus trouver certains genres classiques, tels que les doubles roses et les doubles violets garance, ainsi que le nankin. Si l'on excepte les articles fond puce avec gris, cachou, rouge, noir, blanc, admirablement représentés dans les étalages des maisons Wilhelm Frey et Comp., Scheurer-Rott et Comp., Zürcher frères, etc., on peut dire que le genre garancine tend à disparaître.

Des fabrications plus anciennes, qui paraissaient à jamais délaissées, s'essaient de nouveau : on remarque notamment des bleus de cuve, clairs et foncés, que la lassitude des couleurs vives, mais fugaces, semble devoir faire tolérer pour quelque temps. La maison Frères Kœchlin avait exposé de très beaux enlevages sur fonds bleus cuvés, tels que : blancs, jaunes, oranges, rouges, bleus, gris, bruns, soit isolés, soit associés entre eux, ou au noir d'aniline. Ces effets étaient exposés sous forme de carreaux, de rayures, de ramages, de cachemires, ainsi que sur bandes double teinte de bleu, fabrication qui n'avait pas encore été pratiquée et qui permet les applications précédentes sur bleu intense sans altération du tissu.

Si l'idée d'enlever sur fond bleu n'est point nouvelle, on peut toutefois affirmer que les procédés actuellement employés permettent de faire des enlevages sur les bleus les plus foncés.

La maison Kœchlin-Baumgartner et Comp. avait également exposé de beaux fonds bleu de cuve avec impression jaune et blanc enlevage. Nous avons à mentionner aussi les beaux bleus cuvés, rongés en blanc et noir, de la maison Dollfus-Mieg et Comp., ainsi que les enlevages blancs, jaunes, oranges sur bleu cuvé indigo, clair ou foncé, de l'établissement Wilhelm Frey et Comp.

La condition de solidité prime en ce moment celle de la vivacité. Aussi l'indienneur se voit-il obligé de renoncer de plus en plus aux couleurs faux-teint, telles que : fuchsine, violet, vert, bleu d'aniline, etc., couleurs qui, toutes, ont eu leur vogue et ont rendu de grands services par l'extrême facilité de leur application et leur richesse colorante, mais qui tendent à céder le pas aux couleurs garance d'application et aux nombreuses couleurs chromées.

Parmi les colorants d'acquisition encore récente, il en est un, le noir d'aniline, qui, grâce à la multiplicité et à l'importance croissante de ses applications, mérite sans contredit d'occuper la place d'honneur. Cette couleur qui résiste admirablement à la plupart des agents

énergiques, qui supporte aussi bien la teinture en garance que les opérations servant à produire les rouges et les roses garancés, qui peut être associée à toutes les couleurs *vapeur*, cette précieuse couleur, dont l'éclat et la richesse ne laissent rien à désirer, rend à l'indienneur des services tellement éminents que pas un coloriste ne consentirait aujourd'hui à s'en priver. Aussi M. Camille Kœchlin a-t-il pu affirmer avec raison que cette couleur est devenue plus indispensable même que les classiques couleurs garancées. Mais si le noir d'aniline forme, pour ainsi dire, la base des impressions, on aurait tort de croire qu'il ne se prête qu'à la seule impression sur tissu blanc. On l'applique avec un égal succès sur bleu cuvé, en même temps que d'autres couleurs *enlevage* et, grâce à l'emploi des réserves sous noir d'aniline, on est même parvenu à produire des effets de tissage extrêmement délicats.

Il importe, à cette occasion, de ne point passer sous silence la solution donnée par la maison Frères Kœchlin d'un problème très-important, à savoir la découverte d'un procédé servant à rendre le noir d'aniline absolument inverdissable.

Notre Exposition a eu le privilége d'offrir au monde industriel les primeurs de l'application de plusieurs matières colorantes nouvelles. Nous citerons d'abord l'*éosine* ou fluorescéine bromée et la *primerose* ou méthyléosine. Ces matières colorantes, découvertes par MM. Bæyer et Caro sont au nombre des substances les plus fluorescentes que l'on connaisse. Elles fournissent, la première, des roses et rouges jaunâtres, la seconde des roses et rouges bleutés, nuances dont l'éclat et la vivacité, la résistance à la lumière même, l'emportent sur celles des couleur d'aniline.

Vient ensuite l'*orange de garance* obtenu dans la maison H. Hæffely et Comp., par M. Ch. Strobel, par l'influence de la vapeur nitreuse sur un tissu rouge garancé. Cette matière colorante, que M. Rosenstiehl ne tarda point à produire à l'état cristallisé par l'action des vapeurs nitreuses sur l'alizarine sèche, et à laquelle il assigna la formule de la *mononitro-alizarine*, est jusqu'ici le seul corps nitré qui teigne le coton mordancé. La grande solidité de ses nuances fait espérer que cette matière colorante pourra trouver d'utiles applications.

Mentionnons enfin le *violet d'outremer* sur tissu, qui n'avait encore figuré à aucune exposition antérieure.

Mais ce qui, dans l'article vêtement, a le plus vivement et au plus juste titre sollicité l'admiration du public, ce sont les splendides impressions sur percales, satins, organdis et mousselines, exposées par les maisons Frères Kœchlin et Dollfus-Mieg et Comp. Ces articles consistaient, soit en arabesques, impression blanc de zinc sur organdis, fonds pâles ou blancs, soit en dessins à fleurs huit et dix couleurs ou fleurs et carreaux sur organdis et mousselines fonds pâles ou blancs, soit en teintes unies sur percales, satins et organdis en éosine, primerose, gris de charbon, bleu, vert et violet outremer, paille au chromate de plomb, oranges clairs et foncés à la nitro-alizarine, etc.

Les genres japonais, imprimés à la planche sur mousseline laine, se trouvaient représentés en très-beaux spécimens dans les étalages des maisons Schlumberger fils et Comp., Wilhelm Frey et Comp. On sait que la fabrication de ce curieux article d'exportation, avec ses fondus et sa réserve blanche sous toutes les couleurs, n'est pas sans offrir quelques difficultés d'exécution, par suite de l'obligation imposée au fabricant de reproduire servilement, jusque dans ses défauts, l'œuvre de l'industriel japonais.

La maison Kœchlin-Baumgartner et Comp. avait exposé une remarquable série de châles sur laine, dans lesquels l'élégance du dessin et la vivacité des couleurs s'alliaient à la parfaite exécution du travail. De très-beaux spécimens du même article se trouvaient exposés par la maison Thierry-Mieg et Comp. Les cachemires coton enlevage sur fond rouge turc, de la Maison Ch. Steiner, étaient surtout remarquables au point de vue du procédé de fabrication, qui est celui de la cuve décolorante, et du grand effet que produisait cet article d'exportation à bon marché.

Quant aux fichus, foulards, cache-nez, robes de chambre sur laine, soie et coton, ces articles figuraient en beaux échantillons dans les étalages de diverses maisons, telles que : Thierry-Mieg et Comp., Wilhelm Frey et Comp., Kœchlin-Baumgartner et Comp., H. Hœffely et Comp.

Si, à côté des divers genres que nous venons d'énumérer, nous voulions nous laisser aller

au plaisir de signaler tous les utiles perfectionnements réalisés çà et là dans les divers procédés de fabrication, nous dépasserions incontestablement les limites imposées à notre travail. Nous nous ferons toutefois un devoir de ne point passer sous silence les beaux spécimens de galons d'Alsace fabriqués avec tant de succès par la maison Dollfus-Mieg et Comp., et dont l'élégance simple et de bon goût sollicitait les regards du visiteur, au moment où il s'apprêtait à franchir la porte d'entrée du Musée. Il en est de même de l'article double-face, dont l'exécution si difficile est admirablement réussie par la maison H. Hæffely et Comp. Dans cet article, destiné à la confection des parasols, les tissus sont plaqués au rouleau, en couleurs d'une solidité telle que la pluie n'en puisse opérer le mélange. Les articles exposés présentaient non-seulement une grande variété de coloris, mais encore des couleurs très-belles et très-vives. Nous rappellerons spécialement un échantillon violet à l'endroit et noir à l'envers, un autre, bleu et havane, un troisième, gris et violet, etc. Toutes les personnes initiées aux difficultés à surmonter, lorsqu'il s'agit d'imprimer un fond sur un des côtés de l'étoffe et d'appliquer de l'autre côté une nuance différente, sans qu'il y ait mélange au travers du tissu, ont été frappées de l'excellente exécution de ce genre de travail.

N'oublions pas de mentionner que les maisons Schlumberger fils et Comp., Société alsacienne d'impression, Weiss-Fries, etc., avaient exposé de très-beaux échantillons de moleskines imprimées au rouleau, article pour lequel les fabricants alsaciens l'emportent haut la main sur tous les concurrents étrangers.

Rappelons enfin, dans l'étalage de Wesserling, une satinette sur un des côtés de laquelle on avait imprimé une couleur opaque en sablé, qui tranchait avec le fond et produisait dans les plis le chatoiement propre au taffetas changeant.

TEINTURE

La teinture, ou l'art d'appliquer uniformément la couleur sur les fils ou sur les tissus, a profité, plus largement encore que l'impression, de l'acquisition des nouvelles matières colorantes. A part quelques heureuses simplifications qu'elle a su réaliser et certaines difficultés pratiques qu'elle est parvenue à surmonter, les procédés qu'elle met en œuvre n'ont point subi de changements notables dans les dernières années.

Obligée de se prêter aux caprices de la mode et aux exigences du consommateur, la teinture doit s'adresser tour à tour aux couleurs faux teint, vives et brillantes, ou aux matières colorantes moins éclatantes, mais plus solides.

La teinture des laines n'est point restée en arrière des remarquables progrès réalisés dans la teinture des soies. Les admirables gammes, exposées par nos teinturiers alsaciens, en fournissent la preuve irrécusable. Nous avons particulièrement admiré la rare perfection que présentaient, au double point de vue de la vigueur des nuances et de toute absence de défauts, certaines teintes unies très-difficiles à établir, telles que : chamois, nankin, gris clair, bleu de ciel, bleu alcalin, couleurs de fantaisie, etc.

Sous le rapport de la vivacité et de la pureté des nuances, rien ne saurait rivaliser avec les splendides matières colorantes artificielles, telles que : couleurs d'aniline, éosine, primerose, flavine, etc. Il suffisait, pour s'en convaincre, de visiter, à côté de l'intéressante exposition des filateurs de laine et de coton, une splendide série de gammes chromatiques sur laine teinte en écheveaux, et dont la vivacité des nuances contrastait singulièrement avec celles du magnifique cercle chromatique en couleurs franches, exposé par M. Imbach, à Londres, en 1862, et qui figurait à côté comme type de comparaison.

Une autre reproduction du cercle chromatique de Chevreul, admirablement réussie et exécutée avec des tissus de laine en teintes unies, avait été exposée par la maison H. Hæffely et Comp.

Pour ce qui concerne les fils et tissus de coton, les teinturiers, en ayant recours à des mordants de diverses natures, sont arrivés à fixer sur la fibre végétale presque toutes les couleurs nouvelles. Ils sont notamment parvenus à réaliser un desideratum, qui avait surgi avec l'apparition du noir d'aniline, à savoir la teinture du coton en noir d'aniline uni. Les beaux spécimens de ce genre exposés par diverses maisons ne laissaient absolument rien à désirer.

DÉTAIL DES OBJETS EXPOSÉS

Dollfus-Mieg et Comp., à Mulhouse et Dornach. — *Filature, tissage, blanchiment, impression sur étoffes, au rouleau et à la planche, fabrique de fils à coudre.*

Objets exposés :

1° Noir d'aniline fixé par oxydation et par vaporisage, imprimé à une couleur et associé aux différentes autres nuances;

2° Genres bleus cuvés, unis, réservés, rongés en blanc et noir;

3° Articles chromés et genres chamois, en doubles tons avec effets de réserve;

4° Articles teints en fleur de garance, extrait de garance, alizarine artificielle, garancine, bois de campêche et autres matières tinctoriales. Conversions sur ces teintures;

5° Couleurs à l'albumine, employées seules, ou associées à d'autres, telles que les rouges à l'alizarine artificielle et à l'extrait de garance. Effets de réserves dans ces articles. Impressions blanc de zinc sur fonds unis;

6° Bleus solides, imprimés avec noir et effets blancs réservés;

7° Unis en différents genres;

8° Impressions à la planche sur organdis, satin de coton, tissus de laine et de soie et coton;

9° Molettes et rouleaux gravés dans l'établissement.

N.-B. — Tous les articles, sauf ceux mentionnés au paragraphe 8, sont imprimés au rouleau.

Gros Roman Marozeau et Comp., établissements à Wesserling (Alsace) et au Thillot (Vosges). — *Filature et tissage de coton, blanchiment, impression, teinture, apprêt.*

Objets exposés :

Fond bleu d'aniline.
Orange de plomb, réservant le noir d'aniline.
Blanc et rouge, réservant le noir d'aniline.
Citrate de soude, réservant le mordant de fer teint en sumac.
Citrate de soude, réservant le mordant de fer teint en tannin.
Chromate de potasse, réservant en blanc le bleu d'indigo au tartrate ferreux (procédé Jeanmaire).
Enlevage blanc au chromate de potasse sur bleu d'indigo,
Ferricyanure de potassium et tartrate de soude enlevant en blanc, par un passage en soude caustique, le bleu d'indigo et réservant le rouge enlevage au ferricyanure et alumine et le noir d'aniline.
Enlevage (bleu clair et vert) sur bleu d'indigo foncé. Le bleu est du bleu de Prusse et acide tartrique; le vert est du nitrate de plomb et acide citrique; on passe en hypochlorite de chaux, puis on chrome.
Enlevage (blanc, bleu, vert, jaune) sur rouge. Bleu faïencé, fond blanc.
Gris au tannin réservé par du protochlorure d'étain.
Conversion gris clair au sel d'étain sur gris au tannin.
Conversion cachou ou sel d'étain sur mode, cachou ou fer.
Impression au noir d'aniline sur rouge turc (nouveau procédé).
Eosine fixée par un passage en acétate de plomb.
Rose alizarine par teinture.
Blanc de zinc coloré par du violet, du vert, du bleu, et imprimé avec un picot fin sur satin coton plaqué en cachou, en olive, en jaune (ce genre imite les changements sur soie).
Meubles à huit rouleaux.
Meubles au rouleau et à la main.
Meubles au rouleau gris et fond rouge à l'alizarine.

Meubles riches à la main, dont un à 300 planches et 52 couleurs.

N.-B. — Dans l'article meuble, les rouges et les roses sont à l'alizarine et imprimés en même temps que les autres couleurs; ils ne sont que lavés après le vaporisage.

Planches gravées.
Rouleaux gravés et molettes.

A. Hæffely et Comp., au Château de Pfastadt, près Mulhouse.—*Blanchiment, teinture coton et laine, impression et apprêt.*

Édouard Hofer-Grosjean, à Mulhouse. — *Manufacture d'impressions sur étoffes.*

Tous les articles exposés par cette maison sont imprimés au rouleau. La manufacture en question a cessé complétement, depuis plusieurs années, l'impression à la planche et à la perrotine. Elle n'imprime en ce moment que des tissus de coton. Ceux qui figurent dans son étalage sont : le calicot, la percale, le jaconas, l'organdi, la cretonne meuble, le satin meuble, le reps Gobelins, la toile à voile et un tissu armure.

La majeure partie de sa fabrication comprend les articles nouveautés pour robes et pour chemises en fond blanc et fond couvert, le tout en fabrication bon teint; les roses teints quelquefois en fleur de garance; les rouges et roses, soit à l'extrait de garance, soit à l'alizarine artificielle; les violets à l'alizarine artificielle; les couleurs à l'alizarine artificielle et à l'extrait de garance, employées, soit seules, soit associées aux couleurs à l'albumine ou aux couleurs chromées; les noirs d'aniline vapeur ou par oxydation; les bleus d'indigo seuls ou avec noir d'aniline, orange de chrôme, gris ou modes divers.

L'article meuble de divers genres forme une partie notable de la production de cette maison et se fait, soit en fabrication vapeur, soit en couleurs à l'extrait de garance, soit en couleurs à l'albumine ou en couleurs chromées. Tous les fonds noirs se font en aniline vapeur.

Koechlin-Baumgartner et Comp., à Lœrrach. — *Fabrique d'impression de tissus de laine et de coton*, fondée en 1808 par MM. Nicolas Kœchlin et frères de Mulhouse, admise à ce titre à l'Exposition réservée aux membres de la Société industrielle habitant l'Alsace. Impression au rouleau et à la planche. Seize machines à imprimer.

Genres robes : Genre rayures et carreaux avec effets de tissus enlevage; genre rayures et carreaux sur effets de tissus; genre effets de tissus rayures et carreaux imprimés directement; genre madras; genre ramages et arabesques en enlevage sur effets de tissus et sur armures, avec fonds assortis pour robes composées. Mêmes genres sur fond bleu de cuve, impression jaune et blanc enlevage. Dessins style Louis XIII et imitation de brocatelles avec effets de tissus; genres ramages et arabesques, styles renaissance et autres, avec armures et effets de tissus imprimés directement à une et à deux couleurs.

Fleurs et arabesques sur jaconas, organdis, percales, satins, etc. Genre mille fleurs sur divers tissus, garancines.

Chemises rayures, carreaux, etc.

Mouchoirs coton.

Meubles : rouleaux jusqu'à 12 couleurs; meubles riches à la main sur cretonne, toile à voile, canevas, etc., Panneaux à bordures; meubles laine imprimés à la main; imitation de vieilles tapisseries Louis XIII et autres époques; genres vieux Gobelins.

Châles : Fichus, cache-nez, imprimés à la planche sur laines; genres cachemires, fantaisies et fleurs. Gravure sur bois par les graveurs de la maison; gravures sur rouleaux de MM. Keller, Bohn, Schifftelmann et Fuchs, graveurs à Mulhouse.

Frères Koechlin, à Mulhouse. — *Manufacture de tissus de coton imprimés.*

Objets exposés :

I. — Teintes unies sur percales, satins, organdis : Rose et rouge éosine; rose et rouge méthyléosine (primerose); oranges clairs et foncés à la nitroalizarine; crème (fond métallique $Fe^2O^3 + Cr^2O^3$ + alizarine); brun (teinte loutre) par teinture; bleu foncé indigo; bleu

pâle outremer; violet outremer (solide); turquoise (outremer et vert ou bleu d'aniline et vert); paille (au chromate de plomb); gris de charbon; noir campêche.

II. — Article blanc mat : sur organdis fonds pâles ou blancs, impression blanc de zinc fixé à l'albumine. Même blanc sur percales à soubassements effets de tissus à deux et trois couleurs bon teint.

III. — Organdis riches et mousselines : dessins à fleurs huit et dix couleurs sur fonds pâles et sur fond blanc. Robes confectionnées rose pâle éosine recouvert de broderies et rouge méthyléosine avec dessus paille.

IV. — Article deuil; noirs campêche unis ainsi qu'avec enlevage blanc ou enlevage blanc et gris (d'aniline), nouveauté représentée en dessins cachemires et en rayures.

V. — Noir d'aniline : sur fond blanc ainsi qu'en soubassements sur noir et blanc, noir et jaune, noir et bleu solide, noir et rouge, etc. Dans ces divers cas, le noir est inverdissable aux émanations sulfureuses. MM. frères Kœchlin prennent date pour ce perfectionnement.

VI. — Genres bleu de cuve : gros bleus et bleus clairs avec blanc ainsi qu'avec bleu plus clair, gris, jaune, orange, brun, rouge, etc. — Les mêmes recouverts de soubassements blanc, bleu clair, gris, orange, noir d'aniline, avec réserves représentant, soit du blanc, soit du fond libre. Ces effets sont exposés sous formes de carreaux, de rayures, de ramages, de cachemires, ainsi que sur bandes doubles teinte de bleu, fabrication obtenue par des chromates alcalins pour le blanc ou le bleu clair et par les mêmes chromates avec l'albumine pour épaississant, lorsqu'il s'agit d'additions rouges, oranges, jaunes, vertes, grises, brunes, etc., fixées par coagulation lorsque l'albumine pénètre dans la dissolution d'acides sulfurique et oxalique.

VII. — Percales fond blanc : bleu solides; bleus solide avec noir d'aniline, avec gris d'aniline, avec maïs, etc.

Rouges alizarine d'application, avec noir d'aniline ou avec couleurs variées à l'albumine, outremer, gris, cachou, etc.

VIII. — Indiennes : Genres à soubassements superposés en couleurs à l'albumine et à l'alizarine.

Quelques garancines ainsi qu'une rayure cachemire à soubassements noir d'aniline réservé par le blanc, le rouge, le maïs et le brun; le tout teinture alizarine.

FRÈRES MEYER, à Mulhouse. — *Manufacture de tissus de coton imprimés.*

Objets exposés :

Indiennes, cretonnes fines, cretonnes fortes et meubles.

SCHEURER-ROTT et Comp., à Than. — *Manufacture de tissus de coton imprimés.*

Objets exposés :

Tissus : pour les articles chemise et robe, les tissus exposés sont le calicot 68 portées 20 fils, le 70 portées 26 fils, le 80 portées 26 fils, le jaconas $^{22}/_{18}$, le tout en 82 centimètres. Pour l'article meuble les tissus employés sont : la cretonne 16 et 18 kilogrammes; le satin meuble; le reps Gobelins; la toile à voile; le sergé ou gros croisé; le velours de coton coupé; plus des tissus spéciaux à gros grains en imitation de tapisseries anciennes, en coton, laine, soie et chanvre ou jute et combinaisons de ces différents textiles. Ces derniers tissus sont entièrement nouveaux dans l'impression.

Genres : 1° Noir d'aniline (verdissant sous l'influence de l'acide sulfureux) obtenu par oxydation; 2° articles chromés principalement associés aux couleurs à l'albumine et à l'alizarine artificielle; 3° articles rouge et noir, et rouge orange et noir par teinture en fleur de garance ou alizarine artificielle; article garancine imprimée soit au rouleau, soit à la perrotine; 5° mouchoirs de 42 à 82 centimètres de hauteur de rapport; 6° meubles tout rouleau ou rouleau et rentrures à la main; 7° meubles tout main.

SCHLUMBERGER FILS et Comp., à Mulhouse. — *Filature de coton, tissage, impression et teinture.*

Objets exposés :

Moleskines imprimées et teintes; velvet ou velours façon soie, teint en noir et en couleurs fantaisies; velours à côtes teints; calicots écrus et blancs assortis; croisés écrus et blancs; cretonnes écrues et blanches; doublures diverses, en divers apprêts, satin mérinos, finettes, etc.; chemises et robes imprimées de une à six couleurs, principalement fond blanc; meubles sur cretonne, satin, à la main et au rouleau; impression à la planche sur mousseline laine, dessins japonais.

SOCIÉTÉ D'IMPRESSION ALSACIENNE, à Mulhouse. — *Indienne, nouveautés, meuble, jaconas et moleskines.*

Objets exposés :

Chemise belle qualité en cretonne fine; robe imprimée; croisé imprimé; jaconas imprimé.

L'article moleskine est une des spécialités de la maison.

Dans l'article meuble, les exposants ont cherché à produire de l'effet avec le moins de couleurs possible pour arriver à plus de simplicité, et par conséquent à des prix plus abordables.

Meubles en fond noir aniliné; meubles au rouleau fond rouge à l'alizarine artificielle.

Grande variété de couleurs modes solides chromatées, associées à l'alizarine artificielle.

Association de l'orange nitroalizarine au rouge alizarine et au noir d'aniline.

CHARLES STEINER, à Ribeauvillé. — *Teinture et impressions rouge d'Andrinople.* — Meubles, mouchoirs, indiennes genre cachemire.

Objets exposés :

1° Une portière avec soubassement (formant baldaquin) bleu enlevage sur rouge, rideaux avec bordures cachemire fond blanc enlevé sur rouge et fond satin rouge uni;

2° Grand meuble à quatre tons de rouges dégradés, sur fond blanc obtenu par enlevage;

3° Grand meuble genre vieux velours fond bis;

4° Grand meuble à quatre tons de rouge dégradés;

5° Application de la fabrication Andrinople au bleu de cuve, dessins de meubles enlevés sur fond rouge (uni ou rayé), fond bleu (uni ou rayé), fond puce, par le même procédé de la cuve décolorante;

6° Velours fond noir avec dessins de fruits;

7° Cachemires imprimés sur rouge uni, article remarquable par l'effet qu'il produit dans une fabrication à si bon marché.

THIERRY-MIEG et Comp., à Mulhouse. — *Manufacture de tissus imprimés.*

Impressions sur coton. — Ameublement : Perses lustrées; un des plus anciens articles d'ameublement, apprêt fort et glacé. Cretonne fond blanc et fonds de couleurs (articles multicolores ou camaïeux, fleurs, ornements). Toile à voile, satins de coton, fond blanc et fonds de couleurs (articles riches, dessins planches, styles divers, anciens et nouveaux). Gobelins nattés, etc. Articles riches, dessins, figures et médaillons, genres renaissance, Louis XVI, etc. Genres tapisserie de diverses époques.

Vêtement : Percales, cretonnes pour robes et chemises, dessins fleurs et imitation de broché, oxford, etc., jaconas, etc., moleskines pour pantalons d'homme, qualités diverses, imitation drap.

Impressions sur laine. — Ameublement : Lasting, dessins riches à fleurs, reps, canevas ou tapisserie. Dessins fantaisie ou ornements et styles anciens, tapis de table, fleurs et fantaisie.

Vêtement : Tissus mousselines, popeline, cachemire d'Écosse uni ou à bandes, soie, employés en pièces entières ou coupes pour les articles Thibet ou d'Orient et par fractions pour

les châles de laizes diverses, tels que robes de chambre, châles longs, châles carrés depuis 180 centimètres jusqu'à 70 centimètres sur dimensions diverses. Genres cachemire, fantaisie, fleurs, fonds blancs.

Impressions sur soie. — Ameublement : Tissus divers, lisses et côtelés, tout soie ou mélanges, dessins fantaisies, etc.

Tissus bourrette genres indiens, etc., tapis bourrette genres divers.

WEISS-FRIES, à Mulhouse. — *Manufacture de tissus imprimés, meubles indiennes, moleskines.*

Objets exposés :

Le tissu qui figure dans l'étalage de cette maison consiste principalement en étoffes pour ameublement, imprimées tant au rouleau qu'à la planche, tout en tissu de coton, tels que reps, natté, cretonne, satin, toile à voile.

Outre le meuble, l'exposition en question renferme de la moleskine pour habillements d'hommes et de l'indienne.

WILHELM-FREY et Comp. (successeurs de Steinbach Kœchlin et Comp.), à Mulhouse. — *Filature et tissage de coton, manufacture de tissus imprimés.*

Objets exposés :

Article meuble planche sur divers tissus de coton : Dessins fond blanc; fond de toutes nuances avec un ou plusieurs contrefonds camaïeux ; imitations de vieilles tentures ou tapisseries sur tissus appropriés, petite et grande largeur.

N.-B. — Pour les rouges et les roses, la maison ne fait usage que de couleurs à l'alizarine demandant simplement un lavage pour acquérir une grande vivacité. Elle a ainsi supprimé l'emploi de la laque ponceau et du carmin de cochenille, ce qui lui a permis d'y associer des couleurs relativement solides et de remplacer généralement l'ancien article dit grand teint qui exigeait plusieurs mises sur table, ainsi que l'article à couleurs d'albumine.

Article tapis sur tissu canevas coton, petite et grande largeur.

Article laine : Fichus, châles, robes de chambre, meubles, dessins japonais avec fondus, impressions double face, genre dit algérien.

Différents articles chaîne-coton.

Impression meuble sur bourrette de soie ou sur tissu soie.

Meubles rouleau : Dessins de une à douze couleurs avec ou sans rentrures à la planche. Fonds bleus vapeur, noir, rose de laque de garance non à l'albumine, vert de chrome, gris, modes, etc. Meubles cachou, orange de chrome et noir d'aniline. Meuble noir d'aniline, fond rouge teint en alizarine avec rentrures gris albumine à la planche. Meubles une à cinq couleurs, rouges et roses teints; violets et puce; puce et rouges cachous, etc.

Emploi de la machine à bandes, pour rentrer des filets ou des pékins.

Article organdis riches à la planche.

Article jaconas et organdis au rouleau en tous genres : Fonds blancs et plaqués à une ou plusieurs couleurs, pékins, filets, dessins variés, fleurs, etc.

Article mille raies : Noir d'aniline, roses, rouges, violets garancés, couleur à l'albumine, chamois au fer, nankins virés, bleu d'indigo solide.

Article chemise : Fonds blancs à une ou plusieurs couleurs en coloris variés; noir d'aniline et bleu solide; noir d'aniline et orange de chrome; noir d'aniline et rouge garancé; noir d'aniline et violet garancé; noir d'aniline et nankins virés; noir d'aniline et chamois au fer. Bleu d'indigo vapeur avec toutes couleurs vapeur. Bleu solide ou vert solide d'indigo et noir d'aniline. Bleu solide ou vert solide d'indigo et cachou. Bleu solide ou vert solide d'indigo et orange de chrome.

Article avec réserve : Blanche sous noir d'aniline; blanche sous bleu solide; rouge sous noir d'aniline; blanche sous rouge et violet garancés; sous toutes couleurs à l'albumine; blanche sous nankin viré; orange sous noir d'aniline.

Enlevage sur unis : Enlevages blancs sur noir uni campêche; blancs sur bleu cuvé indigo

clair ou foncé; jaunes sur bleu cuvé indigo clair ou foncé; oranges sur bleu cuvé indigo clair ou foncé; chamois, verts, rouges, jaunes à l'albumine sur bleu cuvé clair ou foncé; demi-enlevages sur bleu cuvé; enlevages sur bleu, vert, violet, roses d'aniline; impression au blanc de zinc à l'albumine.

Unis ou fonds : Vert de chrome; outremer, rouges à l'alizarine, rose garancé, bleus cuvés, violet d'aniline, fuchsine, noirs campêche teints, gris de fumée, cachous chromés, gris vert à l'oxyde de chrome, chamois au fer, modes de différentes nuances à base de cachou, verts d'aniline, bleus d'aniline; gros verts solides; Prusse (violet garancé et violet d'aniline); puce garancine; bronzes, résédas; canelles; roses à l'éosine.

Indiennes teintes (en deux impressions) : Fonds violet, gris, cachou, jaune, avec réserve ou enlevage blanc sur le fond plaqué.

Indiennes teintes (une impression). Mêmes fonds que ci-dessus, moins le jaune.

Indiennes teintes avec rentrures à la planche de couleurs vapeur.

Indiennes-vapeur (vaporisées et chromées).

Même article avec rentrures à la planche.

Zurcher frères, à Cernay. — *Manufacture de toiles peintes* (Établissement fondé en 1778). La maison a tout à fait abandonné la fabrication des genres qui ne se laissent point savonner, à l'exception de quelques meubles rouleau, bleus vapeur entre autres, qui ne supportent qu'un savon léger.

Objets exposés :

Fonds blancs de une à six couleurs : Noir aniline. Rouges vapeur à l'alizarine. Violets à l'alizarine, teinture. Bleus solides au précipité d'indigo. Bleus outremer façon bleu solide avec autres couleurs.

Fonds couverts : Deuils chromés vapeur. Fonds bleus vapeur. Fonds bleus indigo rongés au prussiate. Fonds puce, teinture garancine. Cachous, gris et mode divers. Noir aniline avec rouge alizarine; avec orange de chrome; avec rouges teinture; avec bleu solide; avec violets, teinture alizarine. Noir, rouge et orange, teinture et vapeur. Florides fonds violets avec impression noir aniline.

Genres carreaux en tous genres. Genres rayures en tous genres. Carreaux avec effets sablés, double impression (les seuls de ce genre à l'Exposition). Carreaux avec effets sablés et deux doubles impressions. Fonds sablés unis avec deux rouleaux, traités comme les carreaux. Fonds avec impression ramages et ornements. Fonds puce et cachou garancine, quatre et cinq couleurs : *a*) par teinture *b*) vaporisés, chromés, savonnés. Fonds puce garancine rouleau, avec rouge, avec rentrures compartiment (genre dit italiennes). Fonds divers rouleau, quatre et cinq mains, contrefaçon garancine. Vapeur, chromés, savonnés. Cachemires rouleau et perrotine, six couleurs, rentrure jaune à la main. Gros bleus cuvés, enluminés (ancien genre), le blanc impression perrotine. Mille fleurs solides rouleau, cinq et six couleurs.

Meubles, surtout les meubles genres courants, deux à six couleurs rouleau. Bleus vapeur avec fonds gris charbon; avec fonds modes; avec fonds puce chromés; avec fonds solides, non alizarine. Gris charbon avec fonds bleus vapeur; avec fond puce comme le précédent; avec fonds rouge alizarine. Cachous avec fond puce comme le précédent. Cachous avec fond modes. Cachous avec noir chromé. Rouges alizarine avec fond puce chromés et savonnés (la maison Zürcher est peut-être la première qui ait imprimé les meubles rouges et fond puce non alizarine). Rouges alizarine et fond noir; fonds modes, fonds gris de charbon.

Meubles riches à la main, de neuf à dix-huit couleurs à l'acétate de chrome, presque toutes les couleurs imprimées, vaporisées et traitées ensemble avec trois à cinq couleurs rentrures, dites conversion, la plupart se laissant savonner.

(Extrait du Bulletin spécial publié par le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* à l'occasion du cinquantième anniversaire de la fondation de la Société.)

ESSAI DES INDIGOS

LU A LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE FLERS (ORNE)

Par M. V. Tantin.

Vous connaissez, Messieurs, toute l'importance qu'il y a, pour le teinturier, à connaître la qualité de l'indigo qu'il achète et qu'il emploie. Chaque espèce, chaque marque est sujette à de grandes variations; il est donc indispensable au praticien d'avoir un moyen prompt de constater avec exactitude la richesse en matière colorante, c'est-à-dire de connaître à l'avance le rendement de cette précieuse substance.

Les caractères extérieurs qui, cependant, ne sont pas à négliger, peuvent fournir des indications fautives, et quelle que soit l'habileté et l'expérience de l'acheteur, il faut qu'il sache bien qu'il est exposé à commettre de graves erreurs, s'il veut estimer un indigo d'après sa marque et ses caractères extérieurs.

Lorsque je fus chargé du cours de teinture à l'École industrielle de Flers, mon premier soin fut de rechercher quel procédé d'essai de l'indigo pourrait être facilement employé par le teinturier; j'avais pensé qu'il me suffirait de choisir parmi les nombreux procédés publiés dans les Traités spéciaux d'analyse chimique. Ma déception a été grande; je n'ai pu trouver une méthode à la fois exacte et d'une exécution facile. En effet, les procédés volumétriques, basés sur la propriété que possède la matière colorante de l'indigo, d'être décomposée par différentes substances oxydantes, telles que l'eau de chlore, la solution de chlorure de chaux, le chlorate ou le bichromate de potasse, donnent toujours lieu à des erreurs fâcheuses, car l'oxygène n'agit pas seulement sur la matière colorante bleue de l'indigo, mais aussi sur d'autres éléments organiques de ce dernier, le brun d'indigo, le gluten d'indigo et le rouge d'indigo. J'ajouterai que le bichromate de potasse, qui a été tout spécialement recommandé, présente de plus l'inconvénient de donner des liquides verts qui ne permettent que très-difficilement de saisir le point limite.

La méthode de Houton-Labillardière repose sur un principe rigoureusement exact, mais son colorimètre n'accuse pas d'une façon assez sensible les changements de nuance; on peut facilement commettre une erreur de 10 pour 100. Au point de vue pratique, l'instrument est donc sans utilité.

J'en étais réduit à confesser mon impuissance, lorsque j'appris qu'un habile constructeurs M. J. Salleron, venait de perfectionner l'appareil de Houton-Labillardière, de façon à donner à cet instrument toute la sensibilité désirable. Après avoir examiné le nouveau colorimètre de M. Salleron, je constatai, en effet, qu'il était extrêmement facile de saisir les plus faible, variations d'intensité des solutions d'indigo, et qu'une quantité de matière colorante, inappréciable au moyen de la balance la plus sensible, pouvait être décelée au moyen du nouvel appareil.

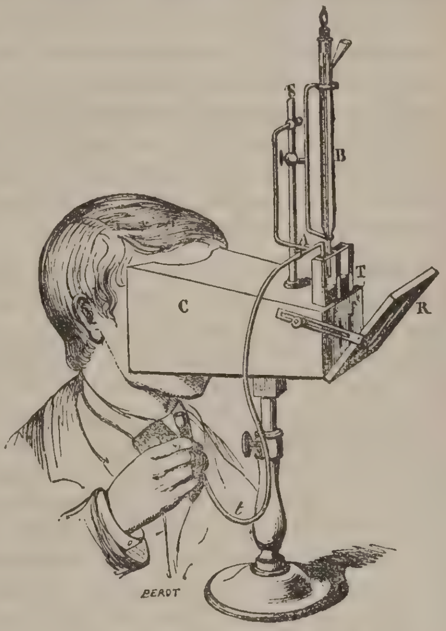
Ceci admis, il devenait facile de rendre le procédé de Houton absolument pratique.

Permettez-moi, Messieurs, de vous rappeler que cette méthode est basée sur ce principe : que deux dissolutions formées avec des poids égaux, d'une même matière colorante dans des quantités égales d'eau, examinées comparativement dans des tubes de même diamètre, présentent des nuances identiquement semblables, et que des dissolutions, faites avec des poids inégaux d'une même matière, offrent des nuances dont l'intensité est proportionnelle à ces quantités.

Pour apprécier la différence qui existe dans l'intensité de ces liqueurs colorées, on les introduit dans des tubes gradués sur la même échelle, on les place dans un appareil appelé *colorimètre;* puis on étend la liqueur la plus forte jusqu'à ce qu'elle soit ramenée au ton de la liqueur la plus faible, et on apprécie ainsi le rapport qui existe entre les matières colorantes que l'on essaie.

Le nouveau colorimètre de M. J. Salleron se compose d'une boîte C ayant la forme d'une pyramide tronquée, fixée par un de ses côtés sur un support qu'on peut élever ou abaisser à

volonté. A sa partie postérieure, la boîte est découpée convenablement pour qu'on puisse y appliquer le visage sans être incommodé pendant l'observation par la lumière extérieure. A sa partie antérieure, cette même boîte est terminée par un diaphragme composé de deux plaques métalliques noircies, percées chacune de deux fentes verticales *f f'* parfaitement identiques. Les deux fentes de la première plaque correspondent à celles de la seconde. En avant de ces plaques se trouve un miroir opalin R, qui sert à réfléchir la lumière diffuse dans l'intérieur de l'instrument. On peut régler à volonté l'inclinaison du miroir par une charnière et une vis de pression. Dans l'espace compris entre les deux plaques métalliques s'engage une cuve en verre T, formée de deux glaces séparées par trois cloisons en verre de même épaisseur; l'ensemble constitue donc deux tubes, à faces parallèles, fermés par le bas. A sa partie supérieure, la boîte C porte un support en cuivre S, sur lequel on fixe une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes que l'on remplit d'eau. Au-dessous de la burette vient se fixer, sur le même support S, un tube en platine A servant d'agitateur et plongeant jusqu'au bas du tube T. Ce tube est fixé dans une armure métallique creuse, à l'extrémité de laquelle on adapte un tube en caoutchouc.



Colorimètre de M. J. Salleron.

Au risque de fatiguer votre attention, je vous demanderai, Messieurs, la permission de décrire minutieusement le procédé suivi à l'École industrielle; ma communication s'adresse plutôt à des praticiens qu'à des chimistes, et j'attache la plus grande importance à ce que l'essai de l'indigo puisse être fait par la personne la moins expérimentée.

MODE OPÉRATOIRE

1° *Prélever l'échantillon.* — Sur l'échantillon remis par le marchand, on gratte, au moyen d'un couteau, environ 5 grammes de matière. Dans le cas où l'échantillon serait composé de plusieurs morceaux, on devrait en prendre de tous et proportionnellement au poids de chacun d'eux.

2° *Pulvériser et tamiser.* — Les 5 grammes d'indigo composant la prise d'essai sont pulvérisés dans un mortier de fer et passés dans un tamis de soie ayant cent mailles au centimètre carré. La pulvérisation et le tamisage doivent être poussés assez loin pour qu'il ne reste rien; car si l'on éloignait les fragments les plus durs et les moins faciles a broyer, on ne pourrait pas conclure de l'essai à la valeur réelle de l'indigo.

3° *Peser.* — On pèse dans une balance, sensible au $^1/_2$ milligramme, $0^{gr}.30$ de chacun des indigos à essayer.

4° *Choisir un type.* — On prend l'*indigotine pure.* On se la procure en recueillant l'écume (la fleurée) qui se forme continuellement à la surface des cuves de bleu d'indigo et en traitant cette écume par l'acide chlorhydrique étendu d'eau qui en enlève toutes les substances étrangères. Le résidu de cette opération, lavé sur un filtre et avec beaucoup de soin, après l'avoir desséché, on l'introduit dans des flacons bouchés à l'émeri où il est conservé à l'abri de l'humidité.

La comparaison des indigos avec cette indigotine demande beaucoup d'attention; il faut se servir de cette dernière seulement pour déterminer la valeur d'un indigo qui servira de type, à son tour, pour les autres indigos.

5° *Dissoudre les indigos dans l'acide sulfurique.* — On introduit les $0^{gr}.30$ de chacun des indigos à essayer et le type dans des fioles de forme particulière, connues dans les laboratoires sous le nom de *matras d'essayeur;* on ajoute 10 grammes de verre cassé bien lavé et parfaitement sec, et on introduit dans chaque fiole, au moyen d'une pipette jaugée, 5 centimètres cubes d'*acide sulfurique chimiquement pur*. J'attache la plus grande importance à l'emploi de cet acide, de préférence à l'acide sulfurique de Nordhausen. Celui-ci donne des solutions *pourpres* et l'œil apprécie avec une très-grande difficulté les faibles variations d'intensité.

On chauffe les matras au bain-marie à une température de 60 à 70° centigrades, en ayant soin d'agiter toutes les demi-heures. Au bout de quatre heures, la dissolution de l'indigotine étant complète, le produit est étendu d'eau de manière à former un volume de 3 litres. Pour plus d'exactitude, on doit faire ce mélange dans un flacon à col étroit, de la capacité de 3 litres, à trait gravé sur le col. On laisse ensuite reposer la liqueur pendant une demi-heure avant de la porter dans le colorimètre.

6° *Comparer l'intensité des solutions au moyen du colorimètre.* — On prend 10 centimètres cubes de la dissolution à essayer, on la verse dans le tube de droite et l'on verse également dans le tube de gauche 10 centimètres cubes de la solution type. Les deux dissolutions seront plus ou moins colorées, et ordinairement c'est le type qui est le plus coloré. A l'aide de la burette, on verse quelques gouttes d'eau dans le tube de gauche; puis, par le tube en caoutchouc, on insuffle légèrement de l'air pour bien mélanger le liquide et l'eau ajoutée. On observe ensuite, en approchant la tête de l'appareil, si les deux dissolutions ont exactement le même ton. Si l'identité des teintes n'est pas encore obtenue, on continue à ajouter de l'eau par petites portions et à insuffler de l'air jusqu'à ce que cette identité se produise. Alors l'opération est terminée. On lit sur la burette le nombre de centimètres cubes d'eau employés, et la valeur de l'indigo à essayer sera en raison inverse des chiffres obtenus.

Supposons qu'il ait fallu ajouter à la solution type 2 centimètres cubes d'eau pour rendre sa teinte identique à celle de l'indigo à essayer. Les solutions contenant le même poids de matière, il est bien évident que le pouvoir colorant de l'indigo type sera à celui de l'indigo à essayer comme $10 + 2$ ou 12 est à 10, c'est-à-dire que l'indigo essayé a les $\frac{10}{12}$ ou les $\frac{5}{6}$ de la valeur du type. Si le type a une valeur réelle de 20 francs le kilogramme, l'indigo ne devra pas être payé plus de $20 \times \frac{5}{6}$ ou 16 francs 66 c. le kilogramme.

Le résultat inverse peut se présenter : l'indigo à essayer peut donner une solution plus colorée que celle du type; dans ce cas, c'est l'indigo à essayer que l'on place dans le tube de gauche, et on étend sa solution pour obtenir l'identité des teintes. Supposons qu'il ait fallu ajouter 1 centimètre cube $^{8}/_{10}$ d'eau, alors le pouvoir colorant de l'indigo à essayer sera à celui de l'indigo type comme $10 + 1.8$ ou 11.8 est à 10. La valeur de l'indigo type étant de 20 francs le kilogramme, celle de l'indigo essayé sera de $20 \times \frac{11.8}{10}$ ou 23 francs 60 c.

Si l'on jette un coup d'œil sur le tableau ci-après, on peut se faire immédiatement une idée de l'écart qui existe le plus souvent entre le prix de vente de l'indigo et sa valeur réelle calculée d'après le rendement.

Pour ne citer qu'un seul exemple, prenons les quatre échantillons J. Cox et Comp. essayés en juin 1875. Nous voyons que celui du quatrième rang, comparativement à l'échantillon du premier rang, présente pour l'acheteur un avantage de plus de *onze pour cent*.

Un certain nombre des indigos portés au tableau ci-après ont été employés en teinture; le rendement indiqué par la pratique a toujours été en parfaite concordance avec les résultats de l'analyse.

Il est bon de faire observer qu'on doit, pour avoir des résultats absolument exacts, comparer des indigos de *même provenance*, car il est bien évident qu'à proportion égale d'indigotine, l'indigo Bengale aura une valeur supérieure au Java ou au Guatémala, par exemple.

En terminant, permettez-moi, Messieurs, de remercier mon ancien élève et ami Charles Féron du précieux concours qu'il a bien voulu me prêter dans ce long travail d'analyses.

Essais d'indigos.

FAITS AU LABORATOIRE DE L'ÉCOLE INDUSTRIELLE DE FLERS (ORNE)

	MARQUES DES INDIGOS	INDIGOTINE POUR 100	PRIX DE VENTE DU KILOGRAMME	PRIX RÉEL D'APRÈS LE RENDEMENT
	INDIGOS BENGALE			
JUIN 1875 — Prix moyen du kilogramme d'indigotine, à cette époque : 35 fr. 48	J et R W	64.20	25 fr. 70	22 fr. 77
	J et R W	63.08	25 10	22 38
	H R S	64.34	22 »	22 82
	J. Cox et C^ie	63.66	21 30	22 58
	J. Cox et C^ie	63.66	21 50	22 58
	J. Cox et C^ie	59.57	22 »	21 13
	J. Cox et C^ie	56.43	21 30	20 02
	E M	59.02	20 20	20 94
	H et C	62.27	19 80	22 09
	R S P	51.48	17 50	18 26
	J F K	55.00	19 40	19 50
	A F	62.27	20 60	22 09
	M et H	64.34	22 40	22 82
	M et H	68.20	22 20	24 20
	M et H	64.34	22 50	22 82
	J et R W	61.83	22 50	21 93
	J et R W	68.84	29 20	24 42
	J et R W	71.41	28 60	25 33
	Moran	68.20	22 80	24 19
	G N W	62.82	19 70	22 28
	G N W	62.82	22 50	22 28
	C L S	67.85	22 60	24 07
	J F et C	64.98	23 20	23 05
	INDIGOS DE DIVERSES PROVENANCES			
AVRIL 1875	Madras	39.07	12 fr. 50	....
	Java	67.05	20 »	....
	Java	64.08	20 »	....
JUIN 1875	Madras	34.10	11 60	....
	Madras	30.79	11 20	....
	Vellore	44.46	14 »	....
	Vellore	49.22	16 50	....
	Kurpah	61.27	14 »	....
	Oude	47.08	16 50	....
	Natif	48.36	15 »	....
	Java	60.26	17 50	....
	Guatemala	65.62	21 70	....
	Colombie	72.70	25 20	....
	Colombie	70.13	23 40	....
	Nicaragua	64.34	18 »	....
	Nicaragua	53.17	16 60	....

LES DERNIERS TRAVAUX SUR LE NOIR D'ANILINE

Le noir d'aniline a été, dans ces derniers temps, l'objet d'études intéressantes, qui ont conduit à des découvertes remarquables sur son mode de formation et sa constitution.

Les anciennes idées sur le noir d'aniline consistaient à l'envisager comme un produit d'oxydation de l'éméraldine, corps vert, qu'on obtient en soumettant le noir à l'action d'un réducteur (1).

La question du noir d'aniline a été prodigieusement élargie depuis; son domaine, tout en s'étendant, s'est simplifié, et la lumière est bien près d'être faite sur ce sujet.

Nous sommés loin aujourd'hui des deux corps, éméraldine et noir, qui composaient la famille restreinte du noir d'aniline. On pourrait presque se demander si le chef de cette famille, si le véritable noir d'aniline était connu, ou plutôt, s'il n'a pas été longtemps ignoré et méconnu.

Il existait pourtant. « Les chimistes, dit M. Camille Kœchlin, n'ignoraient pas une recette qui donnait un noir inverdissable. C'était celle dans laquelle le sel métallique de Lightfoot, cuivre ou vanadium, était remplacé par un ferricyanure. Cette substitution, mise en pratique dans la maison Schwartz-Huguenin, par M. H. Cordillot, peu de temps après la découverte du noir, exigeait, pour donner la solidité en question, ne pas verdir, qu'un vaporisage d'une durée suffisante suivît son aérage. Ce noir d'aniline n'attaquait pas les râcles : il affaiblissait la fibre organique moins que tout autre, supportait le vaporisage; mais, plus cher de composition et de conservation plus éphémère, il fut, à tort, négligé, à une époque où la question du verdissage n'était pas encore soulevée. »

Tout le monde sait que le noir d'aniline imprimé est sujet, sous certaines influences réductrices, en particulier, les émanations sulfureuses, à contracter une nuance verdâtre des plus déplaisantes. Ce malheureux effet se produisant en magasin, aux plis des pièces en contact direct avec l'air, en rendait la vente impossible.

La maison Frères Kœchlin, la première, arriva à transformer un noir d'aniline d'impression quelconque en noir inverdissable. C'était presque établir, en même temps, l'existence d'un nouveau corps : c'est lui que nous considérons aujourd'hui comme le véritable noir d'aniline.

En dépit du noir au ferricyanure, nul n'eut osé affirmer l'existence d'un noir défini, tant au point de sa constitution, qu'à celui de ses propriétés.

Depuis la découverte du noir d'aniline, sur des millions de pièces imprimées, il ne s'en est peut-être pas trouvé deux dont le noir eut la même composition.

C'est à la maison Frères Kœchlin, de Mulhouse, que revient, sans conteste, l'honneur d'avoir trouvé en premier et généreusement publié un procédé pour empêcher le verdissage du noir.

Un pli cacheté, déposé à la Société industrielle de Mulhouse, le 9 avril 1876, par MM. Frères Kœchlin, et ouvert, sur leur demande, dans la séance du 29 novembre 1876, en fait foi (2).

M. Jeanmaire, chimiste de cette maison, eut l'heureuse idée d'essayer l'action des ferricyanures sur les noirs ordinaires déjà fixés sur tissus.

Si la réaction se passe dans un milieu acide, les noirs perdent toute sensibilité à l'acide sulfureux. Cette opération dépose malheureusement du bleu de Prusse sur le tissu. M. Jeanmaire eut alors recours, et avec plein succès, à un autre composé ferrique, le nitrate ou le sulfate acide.

(1) Zürcher. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, février 1876.

(2) Dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, du 20 juillet 1877, se trouvent, à la même page 90, un extrait du pli cacheté de MM. Frères Kœchlin et un brevet pris par M. Grawitz pour la production d'un noir inverdissable, le 21 octobre 1876. Les deux procédés se ressemblent au point de se confondre. Mais quelle que soit l'origine de cette coïncidence, le pli cacheté du 9 avril 1876 prime le brevet du 21 octobre 1876.

« En devenant inverdissable, dit M. Camille Kœchlin, le noir atteint son plus beau degré de nuance, au maximum d'oxydation, le maximum de coloration. Il perd le ton violacé qui lui restait souvent, perte qui pourrait dégénérer en appauvrissement, si le noir n'avait pas eu l'intensité suffisante, ou que le fixateur n'ait pas été convenablement titré. »

L'opération qu'on fait subir aux noirs pour empêcher le verdissage demande, en effet, à être conduite comme une véritable teinture. La durée de l'oxydation, la température du bain, enfin, pour poursuivre la comparaison, la quantité d'oxygène disponible dans le sel de fer acide, considéré comme matière colorante, sont autant d'éléments variables qui veulent être rigoureusement mesurés.

La question du verdissage avait préoccupé la Société industrielle de Rouen, qui l'avait inscrite d'une manière permanente à son ordre du jour.

Les *Bulletins* de cette Société renferment, dès 1873, d'intéressants travaux de MM. Glanzmann, Lamy et Witz. On pressentait qu'en suroxydant le noir on le rendrait inverdissable. Différents oxydants furent essayés, bichromate de potasse, acide chromique, permanganate de potasse, etc.

La route était ouverte; le but fut parfois presque atteint, mais aussi dépassé. Un palliatif contre le verdissage était trouvé. Le noir verdissait moins, sans qu'on fut en droit d'affirmer qu'il ne verdissait plus.

Indépendamment des sels de fer acides, il existe d'autres oxydants plus ou moins capables de rendre le noir d'aniline inverdissable. Nous avons cité les chromates, l'acide chromique, le permanganate de potasse. On peut joindre à cette liste le chlorochlorate d'alumine, les nitrites, l'acide sulfazotique et le chlorate de chrome. Ce dernier corps, d'après un récent travail de M. Albert Scheurer (1), se décompose à l'ébullition, avec production de gaz chloré ou d'oxygène, dans un intervalle de quelques degrés de température. Il présenterait peut-être, sur les sels ferriques, l'avantage de ne jamais souiller le blanc des pièces.

Nous mentionnerons enfin un procédé, dû à M. Brandt (2), qui consiste à teindre les pièces en violet d'aniline.

D'après l'auteur, le violet absorbé par le noir résiste à un chlorage très-énergique, ce qui tendrait à prouver qu'il se produit plus qu'un simple virage.

— Vers la même époque, M. Coquillion, reprenant d'anciennes expériences de Litheby, produisait, par voie électrolytique, un noir d'aniline dont il étudiait les principales propriétés (3). M. Goppelsrœder venait un peu plus tard enrichir de nouveaux faits l'histoire du noir électrolytique.

Il établissait sa composition élémentaire et assignait à la base du noir d'aniline la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - Az \\ C^6H^5 - Az \\ C^6H^5 - Az \\ C^6H^5 - Az \end{array}$$

De son côté, M. Jeanmaire imaginait nne vérification ingénieuse de cette formule.

Si la base du noir d'aniline est une tétramine de la formule $C^{24}H^{20}Az^4$, la réaction qui se produit entre du chlorhydrate d'aniline, du chlorate de potasse et des traces de vanadium, n'entrant pas en ligne de compte dans l'équation, pourra se traduire ainsi :

$$12(AzH^2.C^6H^5.HCl) + 4ClO^3.K = 3(C^{24}H^{20}Az^4HCl) + 12H^2O + 4KCl + 9HCl$$

L'expérience a vérifié la justesse de cette hypothèse.

— Le noir d'aniline non verdissant renfermerait probablement de l'oxygène, et serait représenté par la formule :

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, juillet 1877.
(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, juillet 1877.
(3) *Comptes-rendus*, t. LXXXI, p. 408.

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5 - Az \\ C^6H^5 - Az \\ C^6H^5 - Az \\ C^6H^5 - Az \end{array}\right\} O$$

S'inspirant des travaux de Nicholson, M. Goppelsrœder traitait par l'acide sulfurique fumant le noir d'aniline, qui, jusqu'alors, avait résisté à toutes les tentatives faites pour le rendre soluble ou pour le réduire.

La solution sulfurique traitée par l'eau laisse déposer un précipité verdâtre, qui, suffisamment lavé et purifié, représente un sulfodérivé de la base du noir d'aniline, en tous points comparable aux dérivés sulfuriques de l'indigo.

Le sulfodérivé du noir d'aniline s'unit aux alcalis et donne des combinaisons solubles dans l'eau, et réductibles en liqueurs alcalines. La liqueur réduite est incolore et se recouvre à l'air d'une pellicule noir-bleue irisée. M. Goppelsrœder avait espéré utiliser ces propriétés pour arriver à monter une cuve au noir d'aniline soluble comparable à la cuve d'indigo, et donnant par teinture des nuances variant du gris au noir. Il ne semble pas que l'expérience vienne confirmer cette idée. M. Prud'homme, en essayant de reproduire directement et de toutes pièces les dérivés sulfuriques du noir d'aniline par l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique concentré sur l'aniline, a obtenu toute une série de corps, variant du noir vert au noir brun, et comprenant le noir franc. Le corps brun, terme extrême de la série, serait encore plus oxydé que le noir inverdissable.

Ces sulfodérivés sont solubles dans les alcalis et réductibles ; ils teignent directement, par une sorte d'attraction de la fibre, le coton en nuances grises ou modes, sans jamais permettre d'obtenir du noir. Somme toute, ils se comportent comme les sulfindigotates, se réduisent comme eux, mais sont tout aussi incapables de teindre, par la raison que, réduits ou non, ils sont toujours solubles dans les alcalis.

Là ne se bornent pas les transformations du noir d'aniline. On pourrait ne considérer celles dont nous venons de parler que comme des modifications physiques. Il en est de plus profondes, s'attaquant à la molécule même pour la dédoubler. M. Goppelsrœder, en fondant la base du noir d'aniline avec du bisulfate de potassium, a obtenu une matière colorante rose, dont les solutions sont fluorescentes à la manière du rose de naphtaline, avec lequel on ne saurait pourtant le confondre, car ce dernier teint en bain acide, tandis que le nouveau colorant ne se fixe sur la fibre qu'en solution alcaline.

M. Goppelsrœder a extrait de certains noirs d'aniline du commerce, au moyen de l'alcool, une substance rose violette, avec fluorescence de cuivre métallique.

M. Prud'homme, en traitant de même les sulfodérivés directs du noir d'aniline, a isolé un corps, sinon identique à celui-là, du moins présentant les mêmes propriétés physiques.

Cette même matière colorante se retrouve enfin dans le gris Coupier du commerce qui l'abandonne à l'alcool. Ce fait assez curieux se conçoit aisément, étant donné le mode de préparation du gris Coupier que nous empruntons à l'ouvrage de M. A. Würtz *sur les Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles* (1876). Un mélange d'aniline, de nitrobenzine, d'acide chlorhydrique et de fer est chauffé à 180 degrés pendant quelques heures. Le produit brut qui résulte de cette cuite est chauffé avec de l'acide sulfurique, c'est-à-dire transformé en acide sulfoconjugé, qu'on sature finalement avec de la soude pour le rendre soluble.

Nous mentionnerons enfin une matière colorante bleue, obtenue par M. Nietzki, en traitant par l'aniline l'acétate de la base du noir d'aniline. C'est une application du procédé de transformation de la rosaniline en bleu de Lyon (1).

— Nous venons d'analyser rapidement les travaux sur le noir d'aniline, relatifs à sa constitution et à ses transformations sous l'influence de divers agents.

Nous ajouterons quelques mots sur la théorie de sa formation.

On a longtemps admis que le rôle du cuivre, en présence d'un chlorate et d'un sel d'ani-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1168.

line, était de passer constamment du maximum au minimum d'oxydation, et *vice versâ*, de transporter, en quelque sorte, de l'oxygène sur le sel d'aniline : l'oxygène était emprunté au chlorate.

Dès 1865, M. Rosenstiehl avait démontré que le sel de cuivre au maximum n'agit pas sur les sels d'aniline à la température des étendages, et ne sert qu'à favoriser la décomposition des chlorates. Ces expériences, reprises sur des bases nouvelles (1), l'ont conduit à confirmer la théorie qu'il avait précédemment émise.

Un morceau d'étoffe imprégné d'un sel d'aniline est suspendu dans un ballon renfermant soit du chlorate d'ammoniaque, soit du chlorate de cuivre. On chauffe au bain-marie la partie inférieure du ballon.

Le noir se développe rapidement au contact des produits gazeux émanés des chlorates sous l'influence de la chaleur.

Bien mieux, les solutions aqueuses du chlore, de l'acide hypochloreux, de l'acide chloreux et de l'acide hypochlorique conduisent aux mêmes résultats.

« Le tissu se colore d'abord en vert, puis la couleur se fonce de plus en plus, et passe au noir bleu. Dans ce moment, l'effet obtenu est maximum comme intensité. Si on laisse l'action se continuer, le noir bleu se violace, devient de plus en plus rouge, et prend alors rapidement cette couleur rousse, propre au noir d'aniline, qui a subi l'influence d'un hypochlorite, phénomène bien connu et qui a été étudié en détail par notre habile collègue, M. Camille Kœchlin. »

Dans l'ensemble des sulfodérivés du noir d'aniline, préparés par M. Prud'homme, se trouve comme extrême limite, au-delà du noir franc, un noir brun qui doit présenter une relation analogue avec les termes inférieurs de la série.

M. Rosenstiehl conclut de ses expériences « qu'un milieu acide et déshydrogénant transforme la substance d'un noir vert, désignée souvent sous le nom *d'éméraldine*, en noir bleu qui est le noir d'aniline proprement dit. » Puis il ajoute : « D'un autre côté, on sait que la même éméraldine vire au noir bleu par les alcalis. Ces deux noirs résultant de procédés si opposés et qui se confondent quant à leur aspect, possèdent-ils les mêmes propriétés ? Evidemment non ; car, tandis que le dernier devient vert par les plus légères influences acides, le premier, né dans un milieu acide, résiste au virage. Il faut des acides concentrés ou des réducteurs tels que l'acide sulfureux, pour transformer le noir d'aniline en éméraldine. »

— M. Brandt avait déjà signalé, en 1872, l'existence simultanée de deux noirs, dont l'un, qu'il regarde comme formé par un dérivé chloré de l'aniline, serait très-solide, tandis que l'autre, résultat de l'oxydation du sel d'aniline, verdirait par la moindre acidité, mais, comme le premier, résisterait parfaitement au savon.

M. Brandt croyait que le mélange des deux est nécessaire pour obtenir un noir d'une nuance convenable. Ce point de vue était ingénieux, en ce sens qu'il permettait d'admettre l'existence de plusieurs noirs, et faisait pressentir celle du noir absolu, qui existait probablement déjà à l'époque où M. Rosensteihl écrivait son mémoire, puisque le pli cacheté de MM. Frères Kœchlin est daté du 9 avril 1876.

— Nous signalerons, en terminant, un très-remarquable travail de M. G. Witz sur la production du noir d'aniline au moyen des sels de vanadium.

Dès le mois d'avril 1871, M. John Lightfort, l'inventeur même du noir d'aniline, avait démontré que le vanadium dépasse de beaucoup le cuivre comme activité productive, mais sans assigner la valeur relative des deux métaux. M. A. Guyard, dans un mémoire présenté à la Société chimique de Paris, en janvier 1876, annonce que la quantité de vanadium à employer est $^1/_{1000}$ du poids du sel d'aniline, tandis que M. Pinkney avait fixé le chiffre de $^1/_8$. Ces chiffres sont encore loin de la vérité. D'après M. Witz, « il suffit de prendre une quantité de vanadium correspondant au $^1/_{100000}$ ou au $^1/_{200000}$ du poids du chlorhydrate d'aniline pour obtenir par impression une oxydation suffisante en peu de jours, à la tempé-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, avril 1876.

rature de 25° centigrades ». Pratiquement, on peut adopter environ $^1/_{50000}$ du poids du chlorhydrate d'aniline pour les couleurs à 80 grammes de ce sel formant 1 livre. Ces chiffres basés, non sur de simples expériences de laboratoire, mais sur les résultats de la pratique industrielle, méritent donc toute confiance.

1 gramme de vanadium équivaut, dans ces conditions, à 3 kilogrammes de cuivre, ou, en d'autres termes, l'énergie du cuivre est $^1/_{3000}$ de celle du vanadium, au point de vue de la production du noir.

L'auteur indique, comme mode d'action du vanadium, celui que M. Rosenstiehl a étudié et expliqué, et dont nous avons parlé dans le cours de cette rapide revue des derniers travaux relatifs au noir d'aniline. X.

SUR LA CHRYSOÏDINE

Par A.-W. Hofmann (1).

La chrysoïdine, nouvelle matière colorante, introduite dans l'industrie depuis seize mois environ par MM. Thomas et Dower, à Londres, mais fabriquée également, à ce qu'il paraît, par quelques fabriques du Continent, est une belle substance cristallisée, présentant toutes les qualités d'un corps chimique bien caractérisé. Elle forme une poudre cristalline gris foncé. Les cristaux volumineux, souvent très-bien développés, présentent des faces brillantes et des reflets métalliques verdâtres. Ils sont opaques, tandis que les cristaux minces paraissent rouge foncé, vus par transparence. Leur poudre est rouge. Les cristaux sont assez solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool; insolubles dans l'éther. Leurs solutions, saturées à chaud, se prennent par le refroidissement, et surtout en présence d'une faible quantité d'acide chlorhydrique, en une masse gélatineuse, formée d'aiguilles fines enchevêtrées. Très-souvent il se trouve, dans cette masse, des cristaux volumineux, que l'on obtient du reste facilement en abandonnant à elle-même une solution plus étendue, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, ou, et c'est ce qui réussit encore mieux, en faisant cristalliser de nouveau la masse dans l'alcool chaud et l'acide chlorhydrique.

Ces solutions sont d'une couleur rouge orangé très-foncée et douées d'un pouvoir tinctorial considérable. Additionnées d'acide chlorhydrique, elles prennent une teinte rouge cramoisi.

L'analyse du produit commercial, qui est presque chimiquement pur, donna la formule simple d'un chlorhydrate de la composition :

$$C^{12}H^{12}H^{4} . H . Cl .$$

formule confirmée par l'analyse du chloroplatinate. On obtient ce dernier, qui est d'un beau rouge cramoisi, en ajoutant du chlorure de platine à la solution étendue du chlorhydrate dans l'eau chaude.

La base du chlorhydrate est mise en liberté et par la soude caustique et par l'ammoniaque aqueux. Elle se sépare sous forme d'une masse floconneuse jaune clair, peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Sa tendance à cristalliser est beaucoup moins prononcée que celle de ses sels. Les meilleurs cristaux se forment par le refroidissement lent de sa solution dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en filaments contournés très-caractéristiques. La base fond à 110 degrés. Le nitrate cristallise en aiguilles rouges et ressemble beaucoup au chlorhydrate.

En essayant d'interpréter la formule donnée ci-dessus, la pensée se porte de suite vers un diamidoazobenzide se plaçant entre deux corps bien connus, savoir : le monoamidoazobenzide ou jaune d'aniline, étudié par Griefs et Caro, et le triamidoazobenzide qui, d'après Griefs et Martius, est le principe constituant du brun de phénylènediamine, découvert par Martius :

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juillet 1877, p. 687.

Monamidoazobenzide : $C^{12}H^9(NH^2)N^2 = C^{12}H^{11}N^3$ = jaune d'aniline.
Diamidoazobenzide : $C^{12}H^8(NH^2)^2N^2 = C^{12}H^{12}N^4$ = chrysoïdine.
Triamidoazobenzide : $C^{12}H^7(NH^2)^3N^2 = C^{12}H^{13}.N^5$ = brun de phénilènediamine.

Aussi le chlorhydrate de chrysoïdine se rapproche-t-il beaucoup du composé monoamidé, tant par l'aspect des cristaux que par la propriété que possède sa solution de se colorer en rouge par l'acide chlorhydrique.

Il était donc indiqué d'opérer la synthèse de la nouvelle matière colorante d'une manière analogue à celle des combinaisons mono et triamidées.

Comme ces deux corps prennent naissance par l'action de l'acide nitreux sur l'aniline et sur le phénilènediamine, il y avait probabilité d'obtenir la chrysoïdine par l'action du même oxydant sur le mélange du jaune d'aniline et du brun de phénylènediamine; réactions exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{2C^6H^7N}_{\text{Aniline.}} + HNO^2 = \underbrace{C^{12}H^{11}N^3}_{\text{Jaune d'aniline.}} + 2H^2O$$

$$\underbrace{2C^6H^8N^2}_{\text{Phénylènediamine.}} + HNO^2 = \underbrace{C^{12}H^{13}N^5}_{\text{Brun de phénylènediamine.}} + 2H^2O$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^7N \\ C^6H^8N^2 \end{matrix}\right\} + HNO^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}N^4}_{\text{Chrysoïdine.}} + 2H^2O$$

En faisant passer un courant d'acide azoteux dans une solution alcoolique des deux bases, on n'obtient cependant qu'un mélange de jaune d'aniline et de brun de phénylènediamine, résultat qui tient évidemment à ce que la phénylènediamine est attaquée de préférence et transformée entièrement en brun avant que l'aniline soit entrée en réaction.

Pour arriver à un résultat favorable, il faut suivre le mode d'opération que voici :

On fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution alcoolique d'aniline, jusqu'à ce que les cristaux de diazoamidobenzide, qui se transforment partiellement en son isomère, l'amidoazobenzide, formés d'abord, se soient redissous, et on ajoute une solution aqueuse de phénylènediamine. Instantanément, il se produit une coloration rouge foncé provenant de la chrysoïdine formée. La réaction est très-frappante, surtout quand on ajoute la phénylènediamine après avoir étendu d'eau, jusqu'à décoloration, le liquide coloré fortement par l'excès d'acide nitreux. La coloration rouge foncé apparaît subitement et, pourvu que la solution soit de la concentration suffisante, il se sépare promptement des cristaux de nitrate de chrysoïdine. Or, la solution alcoolique, chargée d'acide nitreux en excès, comme il vient d'être indiqué, renfermant du nitrate de diazobenzide, la réaction s'est accomplie d'après la formule :

$$C^6H^4N^2.HNO^3 + C^6H^8N^2 = C^{12}H^{12}N^4.HNO^3$$

En effet, on obtient un bon rendement de nitrate de chrysoïdine en ajoutant de la phénylènediamine à la solution de nitrate de diazobenzide, solution qu'on prépare par l'action assez prolongée de l'acide nitreux sur une pâte de cristaux de nitrate d'aniline.

Le produit ainsi obtenu est recristallisé plusieurs fois dans l'eau et traité par l'ammoniaque pour isoler la base que l'on transforme ensuite en chlorhydrate. Celle-ci est identique avec le produit commercial.

Il va sans dire qu'on obtient toute une série de matières colorantes analogues en substituant à la phénylènediamine d'autres amines aromatiques, ainsi que la toluènediamine et en remplaçant le diazobenzide par ses homologues. De cette manière, on peut entrevoir la formation d'un grand nombre de matières colorantes, dont une déjà a été préparée en traitant le diazobenzide (préparé par la paratoluïdine) par la toluènediamine, fusible à 99 degrés. Elle est encore plus belle que la chrysoïdine. La tendance de ses sels et de la base libre elle-même à cristalliser est très-prononcée. La base libre, isolée de sa solution alcoolique chaude, par l'ammoniaque, cristallise, par le refroidissement, en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 183 degrés. Elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, même à chaud.

La composition du chlorhydrate, cristallisant en belles aiguilles rouges, correspond à la formule :

$$C^{14}H^{16}N^{4}.HCl.$$

formule confirmée par l'analyse du chloroplatinate.

Mentionnons encore que, pour la préparation de la chrysoïdine, il faut se servir de la phénylènediamine obtenue par réduction de la dinitrobenzine, fusible à 86 degrés. La modification isomère, dérivant de la nitraniline, ne donne pas ainsi de matière colorante.

SUR UNE NOUVELLE MATIÈRE COLORANTE

Par A.-W. Hofmann.

Depuis quelque temps, il se trouve dans le commerce une nouvelle matière colorante représentant une poudre cristalline d'une couleur rouge clair semblable à celle du biiodure de mercure. D'après les essais de M. Hofmann, cette matière est le sel sodique d'un acide organique mélangé d'alumine en quantité notable. Elle se dissout facilement avec une couleur rouge dans l'eau chaude, moins facilement dans l'alcool chaud. Les solutions teignent les tissus en un bel orangé virant au rouge et cristallisent par le refroidissement. Le sel est insoluble dans l'éther. Il peut être chauffé à une température relativement considérable sans subir aucune décomposition. Chauffé plus fort, il est boursouflé comme un serpent de Pharaon, en laissant finalement un résidu charbonneux très-difficile à comburer.

Pour isoler l'acide, on fit dissoudre le produit commercial dans l'alcool bouillant, et on ajouta au liquide de l'acide chlorhydrique concentré. Dans la solution, il se sépara par le refroidissement de très-fines aiguilles rouges retenant une quantité de matière minérale qu'on ne put éloigner que par des recristallisations fréquentes. La matière colorante pure forme de belles aiguilles rouge brun, facilement solubles dans l'eau, encore plus dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Les alcalis libres ainsi que l'ammoniaque la dissolvent facilement avec une couleur brune. Elle est précipitée à l'état cristallin par les acides, le liquide se colore, dans ce cas, en violet foncé. La composition de la matière séchée, à 100° centigrades, correspond à la formule $C^{16}H^{12}N^{2}SO^{4}$, celle du sel d'argent à $C^{16}H^{11}AgN^{2}SO^{4}$.

Ce corps peut prendre naissance par la combinaison d'une molécule d'acide sulfonaphtalique avec une molécule de diazobenzol selon l'équation :

$$C^{10}H^{8}SO^{4} + C^{6}H^{4}N^{2} = C^{16}H^{12}N^{2}SO^{4}$$

En effet, le nouvel orangé fut obtenu par l'action du diazobenzol sur la modification de l'acide sulfonaphtalique préparé en digérant au bain marie du naphtol avec de l'acide sulfurique. On forme d'abord le sel plombique et, après avoir séparé le plomb par un courant d'acide sulfhydrique, on sature la solution, préalablement concentrée, par le sel de soude.

Aussitôt qu'on mélangea la solution de ce sel avec une solution de nitrate d'aniline et de nitrite de potasse, il se forma un précipité rouge d'un pouvoir colorant notable, mais qui était encore impur. On le fit dissoudre dans l'ammoniaque qui laissa les matières résineuses. Les acides précipitèrent une substance déjà plus pure. Finalement, après avoir recristallisé plusieurs fois dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique bouillants, on eut de belles aiguilles ressemblant à celles provenant du produit commercial.

DE LA FABRICATION DE L'ANTHRACÈNE ET DE L'ALIZARINE ARTIFICIELLE

Nous trouvons dans le *Chemical News*, de novembre dernier, quelques détails donnés par M. F. Versmann sur la production de l'alizarine artificielle et de l'anthracène et l'état de ces industries. Nous les reproduisons presque entièrement, en faisant remarquer seulement que quelques modifications peuvent avoir eu lieu depuis que ces lignes ont été écrites. A. G.

On se rappelle la profonde sensation produite, il y a quelques années, par la grande découverte de l'alizarine artificielle et de sa fabrication en grand.

Si l'on se reporte aux espérances qu'avait fait naître cette nouvelle industrie, sa triste position actuelle semble incroyable, et pourtant il n'est que trop évident qu'aucune autre branche des arts chimiques, après avoir été inaugurée sous d'aussi brillants auspices, n'a donné d'aussi maigres résultats, je dirai même, n'a été aussi fatale à presque tous ceux qui se sont engagés dans sa poursuite. Il est vrai que les premiers travailleurs, ceux qui étaient déjà à l'œuvre au moment où l'enthousiasme du premier moment était à son comble, que ceux-là ont été assez sages pour vendre leurs établissements à des prix largement rémunérateurs. Parmi eux, on peut citer MM. Gessert frères, qui vendirent à une Société leur maison alors florissante, et la Fabrique anglaise d'alizarine qui, depuis lors, a changé une seconde fois de mains.

Mais, si l'on met de côté quelques fabricants allemands d'alizarine, qui prétendent travailler avec bénéfice, l'on se trouve aujourd'hui en face d'une écœurante liste de grandes maisons insolvables ou bien près de le devenir.

En Allemagne, toutes les Compagnies par actions sont contraintes par la loi à publier leur balance annuelle au moins dans trois journaux, et la *Gazette de Cologne*, du 10 novembre 1876, nous apporte la balance de la Société industrielle de produits chimiques d'Elberfeld (*Chemische Industrie Actien Gesellschaft zu Elberfeld*), autrefois Gessert frères. Ce document parle de lui-même. Il informe les actionnaires que, pendant douze mois de travail, se terminant au milieu de l'été dernier (1876), la *perte* s'est élevée à 1 million de francs, et comme ce triste résultat n'est que la répétition de précédentes balances aussi peu satisfaisantes, il est assez probable qu'à la prochaine assemblée générale la Société se trouvera à bout de ressources et aura perdu la totalité de son capital, montant à la somme de 4,500,000 francs (1).

Une autre fabrique d'Elberfeld, une entreprise particulière dirigée par MM. Schœneberg et Hufschmidt, a encore suspendu ses paiements avec un actif de 60,000 francs et un passif de 90,000 francs, soit un déficit de de 30,000 francs.

La *Stueck farberei Gesellschaft* et la *Elberfeld Anilin und Alizarin Gesellschaft*, deux Sociétés par actions, ont cessé de fonctionner depuis quelque temps, après avoir perdu tout leur capital.

Des faits aussi palpables que ceux que nous venons de citer (et on pourrait en fournir une liste plus complète) amènent tout naturellement à se demander quelle est la cause d'un pareil fléau. On peut dire que la mauvaise conduite de la fabrication, l'impéritie, l'ignorance, et par dessus tout le malaise général du commerce, ont quelque peu influé sur l'insuccès de tant d'entreprises, mais nous croyons que la cause première est la mauvaise situation dans laquelle se trouve la fabrication de l'anthracène.

Le fait est que la production de l'anthracène dépasse de beaucoup les demandes. Il y a quelques années, celles-ci s'élevèrent à un chiffre très-élevé et engagèrent les manufacturiers à fabriquer un produit de qualité très-douteuse; la concurrence fit monter d'une façon exagérée le prix du goudron, et les principaux bénéfices furent faits par les Compagnies de gaz et par elles seules.

Quelques chiffres montreront clairement cette disproportion et nous pensons qu'ils ne s'écarteront pas beaucoup de la vérité, car nous avons toute raison de croire à leur exactitude.

Jusqu'à la fin de 1877, il aura été produit, en Angleterre seule, y compris le stock actuellement en magasin, au moins 1400 tonnes d'anthracène *pur*.

---

(1) Dans une lettre écrite au nom de la Société d'Elberfeld, MM. Pokerny, Fielder et Comp. ont fait remarquer à M. Versmann que les chiffres qu'il cite étaient erronés, que la perte de 1 million portait sur trois ans, et que le capital était de 3,750,000 et non de 4,500,000 francs. A cela, M. Versmann a répondu que la balance publiée ne portait nullement que la perte dût s'appliquer à trois ans, et que, d'un autre côté, en portant le capital à 4,500,000 francs, il avait ajouté, au capital réel de 3,750,000 francs, une dette de 750,000 francs.

Néanmoins, avec la correction faite par la Société d'Elberfeld, la situation de cette Société n'en reste pas moins assez mauvaise, et l'assertion de M. Versmann subsiste quand même. A. G.

Les exigences de toutes les fabriques d'alizarine, présentement en activité, ne dépassent pas 2 tonnes d'anthracène *pur* par jour, soit 600 tonnes par an.

Il est à supposer que l'année prochaine la demande sera plus considérable, mais si, avec les bas prix actuels, nous supposons même qu'elle soit portée au double, ce qui fait 1200 tonnes, l'Angleterre produira encore 200 tonnes d'anthracène de trop.

Mais il ne faut pas oublier que le Continent en fournit aussi de grandes quantités. La Compagnie parisienne du gaz utilise ses propres résidus et, en réunissant ses produits à ceux d'autres grandes villes, fournit au moins 250 tonnes d'anthracène pur. La Belgique et la Hollande sont très-actives, et l'on doit tenir compte également de la production, moins importante pourtant, des grandes villes d'Allemagne (Berlin, Hambourg, etc.) et de l'Amérique. On aura donc produit, en 1877, un excès de plusieurs centaines de tonnes d'anthracène pur, et, par suite, ce produit sera à bas prix. Il en résultera inévitablement une baisse dans le prix du goudron, et cette baisse se fait déjà sentir en Allemagne. Dans ce pays, en effet, un journal offre depuis quelque temps, à plusieurs reprises, six marchés de goudron, sans recevoir aucune réponse.

Mais le distillateur de goudron devrait sentir l'avantage de fabriquer un produit plus pur. Il devrait se reporter au début de ses opérations, alors qu'avec un goudron à bas prix il se trouvait bien de livrer de l'anthracène à un taux modéré.

Le large stock accumulé en 1877 s'opposera peut-être, pendant quelque temps, à la mise en pratique de cette ligne de conduite, mais après cela, le prix du goudron, devenant de plus faible, permettra de livrer de l'anthracène de bonne qualité à un taux rémunérateur.

C'est un fait bien connu que l'anthracène pur passe à la distillation à un moment déterminé, et c'est originairement cette fraction qui était livrée telle quelle au commerce. Mais l'accroissement des demandes amena les distillateurs à extraire de leurs goudrons une grande quantité d'hydrocarbures solides, et la qualité de l'anthracène fut abaissée à tel point qu'un produit essayé à l'alcool, et donnant un point de fusion de 190 degrés, était vendu comme anthracène. Les produits livrés devinrent bientôt de moins en moins purs, et par des procédés d'analyse plus exacts, le chimiste en vient aujourd'hui à démontrer que la majeure partie de l'anthracène livré au commerce est de qualité très-inférieure.

Le distillateur devra donc, croyons-nous, ne pas oublier que de la bonne qualité de l'anthracène dépend en grande partie l'avenir des fabricants d'alizarine, et que plus ces derniers seront en prospérité, plus les prix de l'anthracène seront avantageux pour le producteur.

LA THÉORIE ATOMIQUE ET LE ROLE DE L'IMAGINATION DANS LA SCIENCE

Par M. MÉRAY.

La question des atomes soulevée, il y a quelques mois, devant l'Académie des sciences entre MM. Würtz, Sainte-Claire Deville et Berthelot, nous engage à considérer ici le même sujet en nous plaçant à un point de vue plus général et plus exclusivement philosophique que ne l'ont fait les savants antagonistes, savoir : à celui du rôle des infiniment petits dans la science, et, plus généralement encore, à celui du rôle qu'y joue l'imagination.

La méthode atomique tant sous le rapport de sa fécondité que sous celui de la conception qui lui sert de base (celle des atomes ou infiniment petits concrets), nous paraît pouvoir être utilement comparée à la méthode des infiniment petits abstraits (1) qui, introduite à une autre époque par Leibnitz dans la mathématique, y a été aussi la source de tant et de si grands progrès. Ces deux méthodes ont, du reste, cela de commun, qu'elles eurent l'une et l'autre comme contradicteurs des savants d'un mérite incontestable et incontesté, et que, cependant, malgré les défauts logiques de leurs bases, tenant à leur état métaphysique au

(1) Nous considérerons ici l'abstraction des quantités infinitésimales comme pouvant être relative ou absolue, selon que l'on y considère des valeurs géométriques ou des nombres abstraits proprement dits.

moment où elles furent créées, elles se sont finalement imposées à la science tant par leur exactitude et leur fécondité que par l'importance des résultats qu'elles ont permis de prévoir et de réaliser.

Cette opposition, même de la part de savants de grand mérite, ne peut aucunement nous étonner si nous considérons que les atomes et les infiniment petits géométriques sont encore considérés aujourd'hui par la plupart de ceux qui en font usage, comme des êtres objectifs non moins réels que tous ceux que nous pouvons voir et toucher, tandis que les définitions qui en sont données paraissent, au contraire, exclure toute objectivité. En effet, « si les atomes pouvaient jamais être vus même au microscope, ils auraient aussitôt perdu l'indivisibilité qui les caractérise (1); » et de même si un infiniment petit géométrique pouvait être aperçu, comme on pourrait alors le mesurer au moyen d'une grandeur finie prise pour unité, il cesserait de pouvoir être considéré comme plus petit qu'une quantité quelconque de même nature, et ne répondrait plus dès lors à sa condition fondamentale.

En présence de cette contradiction, on conçoit aisément que l'institution des infiniment petits en mathématiques et des atomes en chimie, devait soulever de graves objections de la part des savants (et plus particulièrement de la part de ceux qui, pour de bons motifs philosophiques, tendaient à écarter les conceptions métaphysiques du domaine de la science), si l'on considère surtout que la synthèse subjective qui devait seule permettre une saine conception de ces valeurs, peu connue et généralement mal appréciée aujourd'hui encore après les travaux d'Auguste Comte, ne pouvait guère être même entrevue à l'époque de la fondation du système infinitésimal. C'est ce qui explique, de la part de savants éminents, comme l'était Lagrange, ces tentatives remarquables mais insuffisantes, ayant pour but de le remplacer par un système plus objectif. Mais le grand mathématicien, dont nous parlons, ne pouvait demeurer longtemps sans s'apercevoir que renoncer au système infinitésimal, c'était se priver volontairement d'un moyen logique dont on ne pouvait cependant méconnaître les avantages pratiques, aussi, le voyons-nous y revenir exclusivement dans son exposé de la mécanique analytique, comme, du reste, dans tous ses travaux postérieurs.

Les philosophes métaphysiciens qui acceptaient, sous sa forme spontanée, la méthode de Leibnitz, quoique s'établissant ainsi sur un terrain en apparence moins solide, se trouvaient donc cependant au point de vue pratique beaucoup plus dans le vrai que leurs adversaires, car le vice originaire qui affectait la conception de leurs quantités dites *infiniment petites* (vice qui consistait en ce que ces quantités étaient présentées comme des réalités objectives, au lieu d'être envisagées comme des conceptions destinées à faciliter nos constructions logiques), ne pouvait, en effet, affecter aucunement les résultats obtenus par cette méthode.

La méthode infinitésimale étant créée, il serait certainement possible avec nos connaissances actuelles, de la transformer en une autre dans laquelle les valeurs remplaçant les quantités différentielles dans les équations, seraient des quantités finies; mais devenant ainsi moins directe, elle serait nécessairement plus compliquée, et par conséquent inférieure surtout comme moyen d'induction, à la méthode infinitésimale proprement dite. On ne voit pas, en effet, en ce qui concerne la mise en équation des problèmes, comment on pourrait remplacer avec avantage le procédé si simple de la méthode infinitésimale, procédé dans lequel notre imagination, guidée par le sentiment, et faisant, pour ainsi dire, fonction de microscope, nous permet d'observer encore la forme des figures et leurs relations géométriques, alors que, réduite à un point, limite de leur décroissement, aucun moyen objectif ne pourrait leur être appliqué directement.

Cependant, comme nous pouvons toujours ensuite transporter les relations ci-dessus considérées à des figures semblables et de grandeur finie, il en résulte que les équations étant une fois établies par la méthode infinitésimale, on peut, par une interprétation plus large, considérer les quantités différentielles qu'elles renferment, comme formant un système de valeurs applicable à toutes les figures semblables depuis les plus petites jusqu'aux plus grandes, et pouvant passer, par conséquent, par tous les états de grandeur y compris les valeurs infiniment petites primitivement considérées.

---

(1) *Synthèse subjective*, par Auguste Comte, t. Ier, p. 439.

Ce mode de conception des équations différentielles, dont les équations de dérivés ne représentent par le fait qu'un cas particulier, offrirait cet avantage important, selon nous, que sans cesser de pouvoir être interprétées subjectivement en vue de faciliter de nouvelles conceptions, elles pourraient toujours aussi recevoir immédiatement leur interprétation objective pour passer de la théorie à l'application.

Observons, du reste, que ce moyen que nous proposons, n'est autre que celui que nous employons constamment en chimie, lorsque, pour arriver à l'application des formules, nous devons passer nécessairement des atomes aux nombres proportionnels; et le changement d'interprétation, se fait, dans ce cas, comme on le sait, avec la plus grande facilité, et presque à notre insu, par le moyen des nombres atomiques, dont la valeur de l'unité restant indéterminée est considérée tour-à-tour, soit subjectivement comme une quantité infiniment petite, soit objectivement comme une quantité déterminée quelconque.

La conception des atomes empruntée à la physique des Grecs, devait naturellement faire son apparition en chimie à la suite de la théorie des éléments de Lavoisier, car en comparant d'abord objectivement les corps composés, à des mélanges d'éléments réduits en particules très-ténues, puis passant de là subjectivement à l'idée d'un mélange dans lequel ces particules deviennent infiniment petites, elle permettait de concilier de la manière la plus simple, l'homogénéité des corps composés, avec la diversité de leurs éléments.

Toutefois, cette conception bien qu'utile dans tous les cas, n'aurait eu relativement qu'une faible importance dans cette science, si elle n'avait permis de concevoir et de grouper des faits d'une complication assez grande pour que la supériorité inductive de la méthode atomique ait pu devenir manifeste. Aussi, jusque-là, c'est-à-dire jusqu'à ce que la théorie atomique fût définitivement constituée, l'interprétation objective, sous la forme d'équivalents et de nombres proportionnels (1), devait-elle faire une opposition sérieuse à la conception atomique, et même prévaloir d'abord, en présence de la simplicité des relations purement numériques qu'il s'agissait de représenter. Mais à mesure que s'accumulèrent les faits observés, et que la nouvelle théorie permit d'en coordonner un plus grand nombre, la conception de l'atome, plus simple, en réalité, que celle de l'équivalent, devint de plus en plus prépondérante, et acquit finalement une supériorité incontestable.

Il ne paraît pas douteux, en effet, que la méthode des équivalents et des nombres proportionnels, suffisante pour représenter des rapports numériques, eût été peu propre à faire surgir des conceptions de valeur égale à celle des formules rationnelles élémentaires, qui, dans le système atomique, nous permettent non-seulement d'embrasser l'ensemble des propriétés chimiques connues des corps représentés, mais encore de prévoir, dans une certaine mesure, celles qui n'ont pas encore été observées.

Nous ne voulons pas dire par là, toutefois, que les nombres proportionnels, considérés comme valeurs finies, soient absolument impropres à une figuration semblable à celle que procurent les atomes; car, ainsi que nous l'avons fait remarquer, l'usage pratique des formules chimiques, exigeant impérieusement le passage des atomes aux valeurs finies; il en résulte qu'en donnant toujours cette interprétation aux signes représentatifs des corps simples, on pourrait, sans rien changer aux formules, se passer de la conception atomique qui leur a donné naissance; mais en se privant ainsi d'un moyen logique devenu très-rationnel, depuis l'institution de la synthèse subjective, il est aisé de voir que l'on rendrait la conception de ces formules beaucoup moins nette, sans rien gagner sous aucun rapport, puisque, en adoptant la méthode atomique, les mêmes formules peuvent toujours, suivant le besoin, être interprétées soit objectivement, soit subjectivement.

Parmi les objections faites à la nouvelle méthode, on reconnaîtra que l'exposé qui précède nous dispense suffisamment de réfuter toutes celles qui se rapportent à la réalité objective des atomes et de leurs arrangements. Mais nous croyons devoir examiner, au point de vue où nous nous plaçons, une objection d'une autre nature présentée par M. Berthelot, et que

(1) Ici comme dans tout ce qui suit, nous entendons par nombres proportionnels des quantités finies et concrètes établies suivant les mêmes rapports que les valeurs atomiques.

nous trouvons formulée de la manière suivante dans un des derniers ouvrages publiés par ce savant (1) :

« Le système atomique, dit M. Berthelot, est fondé tout entier sur ces trois hypothèses : identité de nombre de molécules des gaz dans un même volume; constitution biatomique de chacune des molécules des gaz simples; enfin, formation de toutes les combinaisons chimiques par substitution d'élément dans les molécules biatomiques. Si elles ne sont pas vérifiées (et les faits exposés semblent les contredire), il ne reste plus qu'un roman ingénieux et subtil, et de nouvelles conventions de langage. »

A cette objection, nous répondrons d'abord, pour ce qui concerne les exceptions aux principes servant de base au système atomique, qu'en supposant même, ce qui n'est pas, que ces exceptions soient suffisamment démontrées, elles ne seraient pas toutefois assez nombreuses pour qu'au point de vue pratique comme au point de vue philosophique (les seuls que nous puissions avoir à considérer dans l'ordre d'idée où nous nous plaçons), le système considéré puisse perdre ses principaux avantages. Que, du reste, si le nombre en devenait plus grand, rien ne prouve que la méthode atomique ne permettrait pas de les expliquer en les systématisant. Et qu'enfin, dans tous les cas, le système atomique mériterait d'être conservé dans la science, tant qu'un autre système plus simple ne permettrait pas d'embrasser et d'expliquer un nombre de faits égal ou plus grand.

Mais, en admettant les exceptions dont nous venons de parler, est-il bien juste de dire, avec M. Berthelot, qu'il ne resterait plus de la méthode atomique qu'un roman ingénieux et subtil? C'est ce que nous nous proposons d'examiner maintenant, en déterminant quel est et quel doit être en effet, dans la science, le rôle de l'imagination.

La science résulte de la systématisation des faits observés; toutefois, il convient de remarquer que la systématisation scientifique ne s'applique pas directement aux faits entourés de toute leur complication concrète, mais bien à des formes plus ou moins simplifiées, que l'on en obtient au moyen de l'abstraction. On comprend, du reste, qu'elle ne pourrait avoir pour objet la reproduction d'un, image complète de la réalité; car, outre qu'une pareille image serait par trop compliquée pour être possible dans aucun cas, vu sa complication même et la faiblesse de nos facultés, elle ne pourrait nous être que d'une bien faible utilité. Tout système scientifique doit donc se borner nécessairement à nous présenter des approximations suffisantes pour suppléer à la réalité absolue que nous ne pourrions autrement embrasser dans son ensemble.

L'imagination a, comme on le voit, dans la science deux rôles bien distincts, consistant :

1° A concevoir par abstraction des objets plus simples que les objets réels;

2° A coordonner ces objets au moyen d'une conception dont le but est de nous en faire saisir plus facilement l'ensemble et de le mieux graver dans notre mémoire, et qui doit pour cela satisfaire à la double condition d'être la plus simple et la plus sympathique possible.

Ces deux rôles, d'après lesquels l'imagination procède successivement par analyse et par synthèse, se reconnaissent aisément dans toute loi scientifique qui ne peut exister, en effet, qu'à la condition de simplifier par abstraction les faits observés, afin de faire ressortir ensuite ce qu'ils ont de commun au milieu de leurs variétés; en sorte que dans la constitution de toute loi il y a, de la part de l'imagination, un travail d'abstraction, suivi d'un travail de construction, qui ne représente pas la réalité même, mais une conception toujours beaucoup plus simple, et qui peut néanmoins en tenir lieu pour nos besoins pratiques et intellectuels.

Dans un système scientifique, qui n'est autre chose qu'une combinaison de lois et d'hypothèses propres à rapprocher dans une même théorie le plus grand nombre de faits possibles, le rôle de l'imagination est naturellement plus apparent encore que pour le cas qui précède, puisqu'il s'agit alors non seulement d'établir des relations et des hypothèses (qui ne sont plus toujours de simples abstractions), mais encore de les combiner de la façon la plus convenable pour faciliter nos déductions et aider la mémoire, et l'on conçoit alors d'autant mieux la sub-

(1) *La synthèse chimique*, p. 164.

jectivité des conceptions dont il s'agit, qu'elles peuvent presque toujours être présentées sous des formes diverses qui seraient objectivement inconciliables.

Le système de Leibnitz, en mathématique; le système de Laplace, en astronomie; les systèmes de Jussieu et de Blainville, en biologie, et généralement tous les systèmes scientifiques auxquels nous accordons aujourd'hui une juste préférence dans les diverses branches de nos connaissances, ne sont donc réellement, d'après ce qui précède, que des conceptions ingénieuses répondant actuellement aux besoins de la science, plus simplement et mieux que toutes autres.

En ce qui concerne le système atomique, il est aisé de reconnaître que ces mêmes conditions nécessaires et suffisantes se trouvent également remplies, s'il est établi en fait, qu'au point de vue pratique, ce système est supérieur à celui des équivalents qu'on lui oppose. Or, indépendamment des considérations scientifiques qui nous paraissent l'établir, c'est ce que semble encore proclamer l'empressement avec lequel il a été partout adopté par le plus grand nombre des savants, malgré les modifications profondes qu'il comportait dans l'établissement et l'écriture des formules chimiques.

Mais si nous pouvons déjà prévoir, d'après cela, une époque peu éloignée où la méthode atomique se trouvera universellement adoptée, il n'est que plus urgent de la dégager sans retard de la métaphysique dont elle a été jusqu'ici enveloppée, et de ne voir, dans chacune de ses formules, qu'une synthèse purement subjective présentant, sous la forme la plus simple, l'ensemble des réactions auxquelles le corps représenté peut donner lieu. Car, bien que pour les applications spéciales l'interprétation objective du système considéré ne puisse avoir qu'une faible influence sur ses résultats pratiques, on conçoit néanmoins qu'elle doive réagir d'une manière fâcheuse sur notre entendement, si l'on observe surtout que, parmi les principales causes de nos erreurs philosophiques, nous devons placer en première ligne la tendance que nous avons à objectiver nos conceptions. Nous formons les hypothèses dont nous sentons l'utilité pour relier entre elles nos diverses observations, puis, sans considérer qu'elles sont sorties toutes entières de notre cerveau, les trouvant rationnelles au point de vue où nous nous sommes placés, nous nous les représentons aussitôt comme des réalités objectives.

C'est ainsi que les atomes, qui furent une heureuse conception, en ce sens qu'ils permirent de concevoir et de figurer un grand nombre de faits constatés par l'expérience, sont devenus et restent encore aujourd'hui des existences objectives pour le plus grand nombre des chimistes qui en font usage, et cela, comme nous l'avons fait remarquer déjà, bien que leur définition même ne puisse comporter une semblable interprétation.

Dans un ordre plus élevé, la conception de l'âme et celle de Dieu, prises objectivement, sont le résultat d'une même confusion non moins évidente, du reste, que pour les atomes :

On conçoit fort bien que, pour procéder à une étude rationnelle de l'homme, il était logique de considérer, d'une part, l'ensemble de son organisme et, d'autre part, l'ensemble de ses facultés, ensemble auquel a été donné le nom d'*âme*. Mais, ainsi envisagée, l'âme ne devait être qu'une conception subjective; car, si nous pouvons établir nettement ce qui constitue le corps de l'homme, en considérant ce qui reste de lui après sa mort, il n'en résulte aucunement que nous puissions considérer de même objectivement et indépendamment du corps, une âme que nous ne pouvons constater en dehors de lui. Enfin, de ce que la saine logique nous conduit, pour les besoins de notre entendement, à concevoir, comme moyen de synthèse, un grand être subjectif résumant l'humanité toute entière; il ne s'ensuit pas pour cela davantage qu'un pareil être matériel ou immatériel existe objectivement et puisse être considéré en dehors du monde qui a motivé son hypothèse. Ces erreurs philosophiques, si généralement acceptées cependant, découlent, comme on le voit, d'une même source. Le jour où nous saurons bien distinguer les existences extérieures de nos conceptions purement intellectuelles, les atomes, et en général les infiniment petits, abstraits ou concrets, n'auront plus d'existence ailleurs que dans notre imagination ; nous cesserons de voir dans l'âme un être objectif séparable du corps, et Dieu aura irrévocablement cédé sa place au seul grand être rationnel, mais essentiellement subjectif, l'Humanité !

DOSAGE DE LA POTASSE SOUS FORME DE BITARTRATE

Par M. P. Casamajor (1).

Dans les analyses chimiques, la potasse se trouve le plus souvent accompagnée de soude, et on la dose généralement sous forme de chlorure double de platine et de potassium. Le précipité qu'on obtient a cet avantage que son poids est très-considérable par rapport à celui du potassium qu'il contient. Il y a cependant beaucoup de causes d'erreur, et souvent on ne peut appliquer le chlorure de platine qu'après une préparation assez longue. Cependant le chlorure de platine est un excellent réactif, quoique cher, et, dans des mains habiles, il donne d'excellents résultats.

On emploie aussi des procédés dits *indirects*, qui consistent à combiner le potassium et le sodium avec l'acide sulfurique ou le chlore. On prend la somme totale des sulfates ou chlorures d'un côté, et, dans une autre opération, on dose la quantité totale d'acide sulfurique ou de chlore en combinaison. De ces deux quantités, on calcule le potassium et le sodium. Ces procédés donnent aussi de bons résultats, quoiqu'ils soient longs, et exigent beaucoup de soins.

Le procédé que je vais décrire pour le dosage de la potasse, sous forme de bitartrate, a l'avantage d'être direct. Il fournit des résultats bien plus rapidement que tout autre procédé, en même temps qu'ils sont aussi exacts que ceux que peut donner le chlorure de platine.

Je fus conduit à cette méthode de dosage à la suite de quelques expériences sur le procédé de MM. Duncun et Newland, pour la séparation de la potasse des bas produits des raffineries de sucre, par l'addition du sulfate d'alumine et la formation de l'alun de potasse. Pour éviter des pertes, j'ai tenu à trouver d'avance la quantité de potasse dans chaque lot de bas produit à traiter. Le chlorure de platine était mal adapté à ce genre d'essai, car il importait plus de faire l'essai de la potasse rapidement qu'avec exactitude. Pour employer le chlorure de platine, il aurait fallu d'abord incinérer pour détruire la matière organique. Les cendres, obtenues à l'état de sulfate, devraient être traitées, en second lieu, par le chlorure de baryum, de façon à convertir les sulfates en chlorures, auxquels s'ajouterait l'excès de chlorure de baryum. De cette dissolution, concentrée convenablement, on précipiterait le potassium au moyen du chlorure de platine.

Pour éviter toute cette série d'opérations et tous les soins qu'exige le chlorure double de platine et de potassium, j'eus d'abord l'idée de mettre un excès de sulfate d'alumine dans une petite portion du bas produit, et, d'après la quantité d'alun obtenue, de trouver la quantité de sulfate d'alumine à mettre dans le bas produit à traiter sur une grande échelle. Plus tard, je m'avisai de remplacer le sulfate d'alumine par l'acide tartrique, ce qui me donna des résultats tellement concordants et satisfaisants, que je fus amené à doser la potasse par l'acide tartrique dans des produits de tous genres.

Le bitartrate a cet avantage précieux sur les autres composés de potasse, qu'en outre qu'on peut l'avoir sous forme insoluble, son dosage volumétrique, par une dissolution alcaline titrée, est une opération qui n'exige que quelques minutes. On n'a qu'à mettre le bitartrate dans un verre avec une quantité suffisante d'eau qu'il est avantageux de chauffer pour augmenter son pouvoir dissolvant, et y ajouter quelques gouttes de teinture de tournesol, qui passera au rouge. Si maintenant on ajoute goutte à goutte une dissolution titrée d'hydrate de potasse, le bitartrate deviendra tartrate neutre, et l'excès de bitartrate continuera à donner une couleur rouge au tournesol en dissolution. Quand la dernière particule de bitartrate aura été convertie en tartrate neutre, l'addition d'une quantité très-petite d'hydrate de potasse fera virer au bleu la teinture de tournesol. Il faut remarquer ici que la quantité de

(1) Ce procédé fut d'abord décrit dans un Mémoire lu à la Société chimique américaine, le 7 septembre 1876. On le trouvera en anglais dans l'*American Chemist* de septembre 1876 et dans les numéros du *Chemical News* du 1er et du 8 décembre de la même année.

potasse ajoutée pour opérer le changement du bitartrate en tartrate neutre est précisément égale à la quantité existant dans la crème de tartre; et remarquons, en outre, que l'équivalent de la crème de tartre est justement quatre fois celui de la potasse qu'elle contient.

D'après cela, si nous avons employé 1 gramme de potasse pour faire virer le tournesol au bleu, nous avions 4 grammes de crème de tartre contenant 1 gramme de potasse. Après chaque addition de potasse, il faut agiter le liquide dans le verre pour dissoudre une nouvelle quantité de bitartrate. Avant que le bitartrate ne soit entièrement converti en tartrate basique, les cristaux de bitartrate disparaissent, ce qui est important à noter, car c'est un indice que l'opération touche à sa fin.

J'ai dit que la crème de tartre peut s'obtenir sous forme insoluble, et, d'après le moyen adopté pour l'amener à cet état, je vais donner deux procédés pour le dosage de la potasse. Je décrirai en premier lieu celui qui donne les résultats les plus satisfaisants.

La crème de tartre se dissout plus facilement dans l'eau pure que dans nn mélange d'eau et d'alcool. Nous devons à M. Chancel la table suivante, qui donne la solubilité de la crème de tartre dans l'eau à diverses températures :

Température centigrade.	100 centimètres cubes d'eau dissolvent crème de tartre.
0 degré	0gr.24
5 —	0gr.30
10 —	0gr.37
15 —	0gr.45
20 —	0gr.55
25 —	0gr.67
30 —	0gr.805
35 —	0gr.96
40 —	1gr.13

Ayant eu l'occasion de me servir souvent de cette table, j'ai dû vérifier son exactitude, et je l'ai trouvée correcte en tous points. M. Chancel nous a donné aussi, dans une troisième colonne, les quantités de crème de tartre que peuvent dissoudre 100 centimètres cubes d'eau, contenant 10 pour 100 d'alcool, aux mêmes températures. Ces quantités sont à peu près 57 pour 100 de celles qui correspondent à l'eau pure.

Comme, dans un mélange d'alcool et d'eau, plus il y a d'alcool, moins il dissout de crème de tartre, j'ai eu à rechercher le minimum d'alcool qui rend le mélange incapable d'*en dissoudre des quantités appréciables*, et j'ai trouvé qu'un mélange contenant 60 pour 100 d'alcool en volume remplit cette condition. Donc, en amenant les dissolutions à contenir au moins 60 pour 100 d'alcool en volume, on peut obtenir toute la potasse sous forme de bitartrate insoluble. Il ne faut pas cependant faire usage d'alcool de cette force dès le début, car on pourrait bien ne pas dissoudre complétement la matière à analyser, et la potasse pourrait être précipitée sous d'autres formes que celle de bitartrate. On n'amène les dissolutions à contenir 60 pour 100 d'alcool que vers la fin, un peu avant de jeter le précipité sur le filtre. On emploie aussi l'alcool à 60 pour 100 pour laver le précipité et le débarrasser d'acide tartrique et d'acide acétique, comme nous verrons dans la suite.

Pour expliquer la façon de procéder dans le dosage de la potasse sous forme de bitartrate, je prendrai d'abord le cas le plus simple qui puisse se présenter, qui est le dosage d'une dissolution de potasse pure. Supposons que nous ayons une liqueur déci-normale contenant 47 milligrammes de potasse dans chaque centimètre cube de dissolution; si nous versons 10 centimètres cubes de cette dissolution dans un verre, nous pourrons convertir toute la potasse en bitartrate, en y ajoutant une quantité suffisante d'acite tartrique. Or, il faut avoir au moins quatre fois plus d'acide tartrique que de potassium pour convertir tout le potassium en crème de tartre, mais nous pourrons employer une quantité six fois plus grande sans inconvénient.

Au delà de six fois plus, le précipité contiendra un excès d'acide. Je ne puis expliquer sous quelle forme se trouve cet excès, mais si on emploie une grande quantité d'acide, dix ou douze fois plus que le potassium à précipiter, on obtiendra un excès de 2 à 3 pour 100 dans

le résultat. Si, quand on fait une analyse, on peut savoir d'avance approximativement la quantité de potassium qu'on a à doser, on peut prendre six fois plus d'acide tartrique. Si, après qu'on a fait l'analyse, on s'aperçoit qu'on a fait une erreur considérable sur la potasse à doser, on peut recommencer en se guidant sur le premier essai pour avoir la quantité d'acide tartrique à employer. Comme ces essais ne prennent pas beaucoup de temps, on pourra faire les deux en moins de temps que n'en prendrait un seul par tout autre procédé. Si on est dans une ignorance complète de la quantité de potasse dans une matière d'essai, on pourra prendre pour l'essai préliminaire une quantité assez forte d'acide tartrique. Cette quantité cependant ne doit pas excéder trois fois la quantité de matière qu'on aura prise pour une analyse, car le monosulfure, qui contient plus de potassium qu'aucune autre combinaison, n'en a que 71 pour 100 et, en multipliant 0.71 par 4, on a 2.84. L'hydrate, qui vient en second rang, n'en a pas tout à fait 70 pour 100.

Retournons maintenant à nos 10 centimètres cubes de liqueur déci-normale qui contiennent 47 centigrammes de potasse, correspondant à 39 centigrammes de potassium. On y ajoute 2 grammes d'acide tartrique en dissolution, ce qui est un peu moins que six fois plus que le potassium à précipiter. On agite fortement le mélange et on laisse déposer le bitartrate, qui commence à se précipiter immédiatement. Au bout de cinq à six minutes, le liquide s'éclaircit et alors on ajoute l'alcool pour augmenter le précipité. Ceci exige quelques mots d'explication.

Comme résultat d'un grand nombre d'essais de potasse dans des composés de tous genres, j'ai trouvé qu'il était avantageux de n'ajouter d'abord qu'une petite quantité d'alcool, à peu près 10 pour 100 du volume de la dissolution. Après cette addition, on agite fortement pour bien mélanger les liquides et on laisse déposer encore cinq à six minutes, après quoi le liquide s'éclaircit une seconde fois. On ajoute alors suffisamment d'alcool pour que le volume total de celui-ci représente 60 pour 100 du volume total de liquide. On agite encore une fois et, aussitôt que le liquide s'est éclairci, on le jette sur un filtre.

Comme on ne se sert pas d'alcool absolu mais bien d'alcool ayant à peu près 93 $^1/_2$ pour 100 d'alcool pur, j'emploie le moyen suivant pour avoir dans la dissolution au moins 60 pour 100 d'alcool ; j'emploie, pour précipiter la potasse, un verre d'une capacité d'au moins 200 centimètres cubes et je fais une marque sur ce verre qui réponde à 50 centimètres cubes. Après avoir mis dans le verre les 10 centimètres cubes de dissolution déci-normale de potasse et la quantité de liquide qui dissout l'acide tartrique, on doit ajouter assez d'eau pour arriver au trait qui indique 50 centimètres. Après cela, on ajoute, à deux reprises, une quantité totale de 100 centimètres cubes d'alcool à 93 $^1/_2$ pour 100, ce qui porte la quantité de liquide dans le verre à 150 centimètres. Or, 93 $^1/_2$ divisé par 150 donne 0.623, qui est un peu plus que 0.60.

J'ai dit qu'aussitôt que le liquide s'est éclairci, après la dernière addition d'alcool et l'agitation, il faut le jeter sur le filtre. Il importe de ne pas négliger cette précaution quand il y a du sodium dans la liqueur, parce qu'à la longue il se précipite du bitartrate de soude, qui donne des erreurs appréciables. Le liquide qui passe à la filtration rougit le papier de tournesol. On laisse égouter le précipité après quoi on le lave avec l'alcool à 60 pour 100 jusqu'à ce que le liquide de lavage ne tourne plus au rouge le papier de tournesol. Après cela, on laisse de nouveau égouter le précipité, on le sépare du filtre en le lavant à grande eau, et on le transfère dans un verre pour être essayé par la dissolution déci-normale de potasse, après qu'on aura chauffé l'eau et ajouté quelques gouttes de teinture de tournesol. A cet effet, on met le verre contenant le précipité sous la burette et, si on a bien opéré, il faudra exactement 10 centimètres de la dissolution alcaline pour faire virer le tournesol au bleu.

En prenant le cas d'une dissolution de potasse hydratéee pure, j'ai eu pour but de présenter avec la plus grande simplicité tout ce qui a rapport aux quantités d'acide tartrique et d'alcool qu'il convient d'employer dans ce genre d'analyse.

Comme cependant il n'arrive presque jamais qu'on ait à faire l'essai d'une dissolution de potasse pure, il faut en second lieu examiner l'influence des corps qui l'accompagnent généralement à l'état de combinaison ou de mélange.

Pour cela, prenons, comme avant, 10 centimètres cubes de la dissolution deci-normale de potasse, et ajoutons-y quelques gouttes de teinture de tournesol. Ensuite, versons goutte à goutte dans le même verre de l'acide sulfurique étendu d'eau jusqu'à ce que la teinture de tournesol tourne au rouge. Si maintenant nous ajoutons 2 grammes d'acide tartrique en dissolution, il ne se formera qu'un léger précipité de bitartrate, même après plusieurs heures de repos, et, quelque fortement qu'on agite le liquide dans le verre, ou quelque grande quantité d'alcool qu'on y ajoute, le précipité n'augmentera pas d'une manière sensible. Si, au lieu de s'arrêter quand on arrive à neutraliser la potasse, on verse un excès suffisant d'acide sulfurique, il ne se produira pas le plus léger trouble même après un long repos, une agitation continue et l'addition d'alcool en quantités considérables.

L'acide chlorhydrique produit exactement le même effet que l'acide sulfurique, et la même chose arrive avec l'acide azotique et l'acide phosphorique. D'après la façon dont se conduisent le bromure et l'iodure de potassium en présence d'un excès d'acide tartrique, il faut conclure que l'acide bromhydrique et l'iodhydrique appartiennent aussi à la même catégorie.

Avec tous ces acides, une quantité suffisante pour neutraliser la potasse produit un léger précipité, pendant qu'un excès empêche le précipité de se produire. Il paraîtrait que, dans le premier cas, le précipité de bitartrate ne peut avoir lieu qu'en mettant en liberté une certaine portion de l'acide en combinaison, et après qu'il s'est formé une certaine quantité d'acide libre, la précipitation s'arrête. Or, tous ces acides sont des puissants acides minéraux dont les affinités pour le potassium sont telles, que, quoique le bitartrate soit insoluble, ils retiennent la plus grande portion de leur potassium.

Donc si, au lieu de ces acides, on combinait le potassium à un acide organique plus faible que l'acide tartrique, il était probable qu'on précipiterait toute la potasse sous forme de bitartrate, J'essayai donc l'acide acétique, que je trouvai incapable d'empêcher cette précipitation, ce qui me donna le moyen de sortir d'embarras.

Avant de décrire la façon dont je tirai parti de cette propriété de l'acide acétique, il importe de dire que les sels de soude n'entravent pas la précipation du bitartrate de potasse dans une dissolution ayant 60 pour 100 d'alcool.

Le sulfate, l'azotate, le phosphate, le tartrate et l'acétate de soude, ainsi que le chlorure, le bromure et l'iodure de sodium n'empêchent en aucune façon la potasse de se précipiter entièrement sous forme de bitartrate. Ceci est important à noter, car, au moyen de la soude et son carbonate, on peut séparer toutes les bases qui accompagnent le potassium, et l'ammoniaque, dont le bitartrate est très-soluble, peut se chasser par la chaleur, en présence d'un excès de soude.

Pour tirer parti de la propriété de l'acide acétique, libre de ne pas empêcher la précipitation complète du bitartrate de potasse, je pensai d'abord procéder comme il suit : Dans un composé contenant de la potasse à doser, on séparerait d'abord l'acide phosphorique, quand il y en a, sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, de phosphate de chaux tribasique, ou sous toute autre forme qu'on préfère. On chasserait ensuite les acides volatiles en les chauffant avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'on obtienne les fumées blanches de celui-ci. En dernier lieu, on précipiterait l'excès d'acide sulfurique par l'acétate de baryte, ce qui laisserait l'acide acétique comme le seul acide libre. C'était assez simple en principe, mais long en pratique. J'avais même commencé une analyse sur ce plan, quand je m'avisai d'un moyen plus commode et plns expéditif, qui me donna à l'essai les résultats les plus satisfaisants.

Ce procédé consiste à ajouter au composé à analyser, s'il contient un acide minéral fort, d'abord de l'acétate de soude et ensuite l'acide tartrique. L'acide minéral fort, s'il est libre, agit sur l'acétate de soude et met l'acide acétique en liberté. Quand on vient à ajouter l'acide tartrique, une certaine quantité de bitartrate de potasse se précipite, et l'acide minéral mis en liberté attaque l'acétate de soude et met l'acide acétique en liberté. Cette action se continue jusqu'à ce que toute la potasse se trouve précipitée à l'état de bitartrate, et tous les acides minéraux, combinés d'abord à la potasse, se trouvent combinés à la soude, en mettant en liberté une quantité correspondante d'acide acétique.

J'ajoute l'acétate de soude en quantité égale à celle de l'acide tartrique. Théoriquement, il

faudrait en mettre 55 pour 100, mais j'ai toujours obtenu de bons résultats en employant quantités égales. L'excès ne fait pas de mal.

Cette action de l'acétate de soude à favoriser la formation du bitartrate de potasse est importante à noter dans l'analyse qualitative de la potasse. Dans les ouvrages de chimie, on trouve des renseignements très-détaillés pour précipiter la potasse par l'acide tartrique, comme si cette opération était délicate et difficile. L'addition de l'acétate de soude à l'acide tartrique, et l'usage judicieux de l'alcool donneront des indications de potasse en quelques minutes, même quand elle se trouve en quantités minimes.

Comme exemple de dosage, prenons le chlorure de potassium et pesons-en 1 gramme.

On le dissout et on ajoute 2 grammes d'acétate de soude en dissolution. On dissout ensuite 2 grammes d'acide tartrique qu'on ajoute au mélange de chlorure de potassium et d'acétate de soude. On note le volume total de liquide, on agite fortement et on laisse déposer. On ajoute ensuite $^1/_{10}$ du volume d'alcool à 93 $^1/_2$ ou 95 pour 100. Il se précipite, après agitation, une nouvelle quantité de bitartrate. En dernier lieu, on met le reste de l'alcool, dont le volume total doit être le double du volume de la dissolution avant qu'on y eut mis l'alcool. Après nouvelle agitation et mise à déposer, on filtre et on trouve la quantité de bitartrate précipitée par une dissolution alcaline titrée comme nous l'avons déjà expliqué.

On pourrait aussi dessécher le bitartrate à 100 degrés et le peser, mais l'analyse volumétrique est bien plus commode et plus expéditive. En outre, l'analyse volumétrique ne tient aucun compte des impuretés, telles que sulfates, qui pourront se précipiter par l'action de l'alcool.

Pour me mettre à même de vérifier l'exactitude des résultats obtenus par ce procédé d'analyse, j'ai pris un grand nombre de fois 10 centimètres cubes de la solution titrée d'hydrate de potasse pure, et j'y ai ajouté l'acide sulfurique, l'acide chorhydrique, l'acide azotique et des quantités variables de sels de soude. En dosant le bitartrate obtenu avec la même dissolution de potasse pure, j'ai trouvé que j'ai eu à employer les volumes suivants en centimètres cubes.

Sulfate de potasse.	Chlorure de potassium.	Azotate de potasse.
10.00	10.00	9.90
10.05	10.05	9.85
9.90	9.85	9.95

Quoique pour étudier le procédé, j'aie eu à employer une dissolution titrée de potasse pure, dans les essais commerciaux la dissolution alcaline titrée employée pour doser la crême de tartre peut aussi bien être de la soude.

J'ai dit qu'en outre du procédé que je viens de décrire, j'avais fait usage d'un autre qui en diffère par le moyen employé pour rendre la crème de tartre insoluble. Ce procédé est de date plus ancienne, et quoiqu'il ne donne pas à beaucoup près des résultats aussi satisfaisants et aussi concordants, je vais en donner la description, parce que dans beaucoup de cas, tel que le dosage de la potasse dans les bas produits de raffineries de sucres, on ne pourrait employer l'alcool fort sans avoir des magmas impossibles à traiter. En outre, le procédé que je vais décrire est plus économique en alcool, ce qui n'est pas à négliger quand on a beaucoup d'essais à faire et qu'on ne tient pas à une exactitude extrême.

Pour faire comprendre comment il faut procéder en pareil cas, prenons encore une fois 10 centimètres de la dissolution titrée de potasse et ajoutons une quantité d'acide tartrique suffisante pour précipiter toute la potasse. Une certaine portion se déposera, mais une autre partie, quoique convertie en bitartrate, restera en dissolution.

Quand on aura jeté le précipité sur un filtre, sans addition d'alcool, une perte additionnelle aura lieu en lavant le précipité à l'eau. Si, cependant, nous employons au lieu d'eau pure, un liquide incapable de dissoudre la crème de tartre pour étendre les 10 centimètres cubes de dissolution de potasse, et si nous nous servons ensuite du même liquide pour laver le précipité sur le filtre, la perte sera réduite très-considérablement. Or, une dissolution saturée de bitartrate remplit parfaitement cette condition, et nous pourrons nous en servir au lieu d'eau pure, et, après que les lavages seront achevés, on enlèvera la dernière portion de la dissolution saturée qui reste dans le précipité avec l'alcool à 60 pour 100.

Il restera à évaluer une cause d'erreur, due à la quantité d'eau qui se trouve dans les 10 centimètres cubes de dissolution de potasse, et qu'on peut considérer très-approximativement comme 10 centimètres cubes. Pour trouver la quantité de bitartrate que cette quantité d'eau tient en dissolution, on pourra se servir de la table de M. Chancel déjà donnée. Si la température est de 25° centigrades, nous trouverons qu'à cette température 100 centimètres cubes d'eau tiennent en dissolution 67 centigrammes de bitartrate, donc les 10 centimètres cubes doivent en dissoudre 67 milligrammes, équivalents à 16 $^3/_4$ milligrammes de potasse, qui répondent à 0.35 de centimètre cube de la dissolution de potasse. Si nous avons opéré avec soin, nous retrouverons nos 10 centimètres cubes de potasse caustique à $^1/_{10}$ de centimètre près.

Il arrive cependant que si la dissolution renferme des sels de soude, cette manière d'opérer ne donne pas des résultats exacts, et on trouve toujours des nombres trop faibles. En employant des petites quantités d'alcool, j'ai pu rendre le procédé plus exact, mais j'ai trouvé que si la quantité d'alcool est trop forte, si, par exemple, la dissolution renferme 10 pour 100, les résultats sont trop élevés. Après beaucoup d'essais, je me suis arrêté à 3 pour 100 d'alcool, quantité qui m'a donné les meilleurs résultats. Les quantités de bitartrate de potasse que dissout l'alcool à 3 pour 100 sont comme il suit :

Température centigrade.	100 centimètres cubes d'eau, ayant 3 pour 100 d'alcool, dissolvent crème de tartre.
—	—
0 degré	0gr.21
5 —	0gr.25
10 —	0gr.32
15 —	0gr.37
20 —	0gr.45
25 —	0gr.54
30 —	0gr.60
35 —	0gr.75
40 —	0gr.84

On doit employer l'alcool à 3 pour 100 saturé de bitartrate pour dissoudre le composé de potasse qu'on aura à analyser; pour dissoudre aussi l'acide tartrique et l'acétate de soude; pour étendre les dissolutions et laver les précipités. La température de la chambre ne variant pas sensiblement durant le cours d'une analyse, il est inutile en général de tenir compte des quantités de crème de tartre en dissolution à diverses températures.

Comme exemple d'une analyse par ce procédé, prenons un bas produit de raffinerie, dont on veut connaître la teneur en potasse. Si c'est une mélasse ayant une densité de 42° Baumé, nous pourrons en prendre 100 grammes qui renferment 2gr.6 d'eau. A ces 100 grammes nous ajouterons une quantité d'alcool égale à 3 pour 100 des 20gr.6 d'eau, ou bien 3.3 pour 100 d'alcool à 93 $^1/_2$ degrés, ce qui est $^7/_{10}$ de centimètre cube. Nous ajoutons maintenant à la mélasse à 42° Baumé de l'alcool à 3 pour 100, saturé de bitartrate jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment étendue. On traite ensuite par 5 grammes d'acide tartrique, si la mélasse provient d'un sucre de canne, ou 20 grammes, si c'est une mélasse de betterave. On met ensuite une quantité d'acétate de soude égale à l'acide tartrique. Ces deux réactifs doivent être dissous dans l'alcool à 3 pour 100, saturé de bitartrate. On laisse déposer un quart d'heure et on filtre.

Après avoir ajouté une quantité de potasse suffisante pour saturer le bitartrate, on tient compte de la quantité de ce sel tenu en dissolution par les 20cc.6 d'eau et les $^7/_{10}$ de centimètre cube d'alcool, ce qui revient à 21cc.3 d'alcool à 3 pour 100. Si, au moment de filtrer, la température du liquide est 30° centigrades, on trouvera, dans la table que j'ai donnée, qu'à cette température 100 centimètres cubes d'alcool à 3 pour 100, dissolvent 60 centigrammes de crème de tartre, et, par conséquent, 21cc.6 en dissoudront 13 centigrammes, qui correspondent à 32 $^1/_2$ milligrammes de potasse, qu'il faut ajouter au résultat.

Ce procédé qui est, comme je l'ai dit, plus ancien que celui que j'ai donné en premier lieu, fournit en général d'assez bons résultats, mais quelquefois on a des erreurs considérables, sans que j'aie jamais pu en savoir la raison. C'est ce qui m'a engagé à essayer le premier procédé, et celui-là m'a toujours donné des résultats satisfaisants.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 17 septembre. — M. LE PRÉSIDENT DE L'INSTITUT invite l'Académie à désigner l'un de ses membres pour la représenter comme lecteur dans la séance publique annuelle des cinq académies, qui aura lieu le 25 octobre prochain.

— M. TRESCA présente, au nom de M. LE VERRIER, le tome VIII, année 1876, de l'*Atlas météorologique de l'Observatoire de Paris.*

— Note sur l'Atlas des mouvements supérieurs de l'atmosphère, de M. Hildebrandson; par M. FAYE.

— Découverte de plantes fossiles tertiaires, dans le voisinage immédiat du pôle nord; par M. G. DE SAPORTA. — ..... « Ces découvertes fournissent de nouvelles preuves, et de la stabilité du pôle, et du refroidissement graduel des régions arctiques, et de la prédominance, dans ces régions, dès l'époque tertiaire, des espèces à feuilles caduques, longtemps absentes, ou du moins en minorité, dans l'Europe contemporaine; elles montrent encore que certains végétaux, comme notre sapin, ont originairement habité en dedans du cercle polaire, avant de se répandre sur notre continent. Mais si l'on constate aisément, dès cette époque, la dégradation du climat dans le sens des latitudes et la marche progressive du refroidissement des régions arctiques, refroidissement dont la date initiale peût être reportée au commencement de la craie, il demeure toujours très-difficile d'assigner à ce grand phénomène une cause déterminante, soit cosmique, soit astronomique. »

— Sur un bloc erratique de granite des environs de Genève; par M. MARIGNAC.

Genève, 14 septembre 1877.

« Tous les géologues qui ont visité la Suisse ont conservé le souvenir d'un magnifique bloc erratique de granite, situé aux environs de Genève, dans les bois d'Aisery, propriété de mon père. Ce bloc, que vous connaissez bien, a été décrit par Deluc; il est mentionné dans l'ouvrage classique de Favre sur les Alpes de la Savoie, et probablement dans beaucoup d'ouvrages de Géologie.

Je viens d'apprendre que l'entreprise chargée de la construction d'une partie du chemin de fer d'Annecy à Annemasse avait été autorisée par le Préfet de la Haute-Savoie à en prendre possesion et à l'exploiter.

J'ai pensé que l'Académie des Sciences pourrait peut-être intervenir pour réclamer la conservation de cette pierre monumentale (environ 300 mètres cubes) qui témoigne de la puissance des phénomènes erratiques. Ne serait-il pas déplorable qu'il fallût désormais aller chercher hors de la frontière française, en Suisse, où l'on a pris des mesures pour les protéger, des témoins aussi importants de ces anciennes révolutions du globe?

— Sur la disparition spontanée du phylloxera; par M. TH. MARÈS. — La disparition complète et spontanée du phylloxera sur les ceps de vigne attaqués par cet insecte est un fait intéressant qui se lie à la fois à l'histoire de ses mœurs et de sa durée, et aux espérances qu'on peut concevoir de voir ses ravages s'affaiblir et prendre fin par la seule action du temps.

Suit l'observation détaillée de ce qui s'est passé sous les yeux mêmes de l'auteur, et la cause présumée de cette extintion de phylloxera.

Il me paraît plus naturel et plus logique d'admettre la disparition du phylloxera par épuisement de fécondité, les insectes ailés et les sexués qui en dérivent n'ayant probablement plus été produits dans les vases, et l'insecte n'ayant plus trouvé ainsi, après trois ou quatre ans de générations successives par parthénogénèse, les éléments nouveaux au moyen desquels se perpétue sa prodigieuse facilité de reproduction.

Lorsque les vignes de nos cultures résistent quelques années sans mourir des atteintes du phylloxera, et qu'elles ne sont plus entourées de parcelles ou de sujets nouvellement envahis, il est possible, sinon probable, que le phylloxera peut en disparaître spontanément après trois ou quatre années de générations parthénogénésiques, ainsi que j'ai pu directe-

ment l'observer dans l'expérience que je viens de rapporter. On s'expliquerait ainsi les faits de reprise et de renaissance inespérée de quelques vignes, que leurs propriétaires se sont refusés à arracher dans les contrées où le phylloxera a principalement sévi de 1871 à 1874, et dont la plupart des vignobles ont péri. »

— M. P. de Tchihatchet fait hommage à l'Académie du dernier fascicule de sa traduction de l'ouvrage de M. Grisebach, intitulé : « *La Végétation du globe.* »

— Nouvel hygromètre à condensation; par M. Alluard. « J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un nouvel hygromètre à condensation. Il se distingue de tous ceux qui ont été employés jusqu'ici par les deux points suivants : 1° la partie sur laquelle le dépôt de rosée doit être observé est une face plane, bien polie, en argent ou en laiton doré; 2° cette face plane est encadrée dans une lame d'argent ou de laiton, dorée et polie elle-même, qui ne la touche pas, et qui, n'étant jamais refroidie, conserve toujours son éclat. Il résulte de cette disposition que le dépôt de rosée s'observe avec la plus grande facilité, de telle sorte qu'on ne trouve presque aucune différence entre les températures des instants où la rosée commence et finit de paraître sur l'instrument convenablement refroidi par l'évaporation de l'éther. »

— Découverte d'une nouvelle comète, par M. Coggia, et observation de l'un des satellites de Mars, par M. Borelly. — Lettre de M. E. Stephan à M. le Secrétaire perpétuel.

Marseille, le 16 septembre 1877.

« Une nouvelle comète, la quatrième de cette année, vient d'être trouvée à l'Observatoire de Marseille, par M. Coggia. Entrevue le 13, pendant quelques minutes, avant le lever du soleil, cette comète n'a pu être observée complétement que le lendemain. J'ai l'honneur de vous transmettre cette première observation.

J'y joins une observation de l'un des satellites de Mars, qui a été exécutée, par M. Borrelly, à l'aide de l'équatorial de $0^{m}.258$ d'ouverture. Il a été, bien entendu, nécessaire de cacher la planète par un écran.

Jusqu'ici, nous n'avons pu parvenir à voir les satellites à l'aide du télescope de $0^{m}.80$; malgré l'interposition d'un écran devant Mars, il reste trop de lumière dans le champ. Il est vrai que l'argenture est fort ancienne; je me propose de la renouveler très-prochainement. »

— M. Boutigny écrit à l'Académie qu'il avait prévu, il y a plus de trente ans (il cite le passage de cet écrit, que Mars devait avoir un satellite, par cette raison, disait-il, que toutes les planètes supérieures ont leur satellite. Comprenant parfaitement que des suppositions de cette nature n'ont pas de valeur dans les sciences exactes, il récuse toute idée de priorité et abandonne la gloire de la découverte à l'Observatoire de Washington.

— Nouvelles recherches sur la fermentation ammoniacale de l'urine et la génération spontanée. Note de MM. P. Cazeneuve et Ch. Livon. — Nombreuses expériences qui corroborent, disent-ils, d'une façon éclatante, les idées de M. Pasteur. Les auteurs annoncent qu'ils poursuivent leurs recherches dans le but de voir si des lésions, amenant des troubles dans la sécrétion urinaire et dans la composition de l'urine, ne pourraient déterminer la fermentation ammoniacale de l'urine, par des causes indépendantes de la fameuse torulacée.

— Sur l'action physiologique du salicylate de soude; par MM. Bochefontaine et Chabbert. Note présentée par M. Gosselin. — Voici les conclusions tirées des expériences faites sur les animaux :

« Le salicylate de soude ne saurait être considéré comme un poison du cœur, ni comme un poison musculaire. Il ne paraît pas influencer, d'une manière spéciale, le système nerveux périphérique et particulièrement les fibres nerveuses sensibles. Il agit certainement sur le système nerveux central, sans doute sur la substance grise encéphalo-médullaire.

Ce mode d'action du salicylate de soude fournit une explication rationnelle de l'affaiblissement primordial de la sensibilité générale qui est la conséquence de l'injection sous-cutanée du médicament salicylé. En effet, le salicylate de soude, en diminuant les propriétés de la substance grise centrale encéphalo-médullaire, affaiblit nécessairement les impressions qui sont transmises à cette substance par les fibres nerveuses sensibles.

Si l'on transporte cette donnée physiologique sur le terrain de la clinique, on comprend la diminution remarquable de la douleur qui se produit sous l'influence du salicylate de soude

dans le rhumatisme articulaire ou dans les accès de goutte. Les irritations des extrémités des nerfs sensibles dans les articles malades n'impressionnent plus alors la substance grise nerveuse centrale encéphalique. De là, la diminution de la sensibilité à la douleur, l'analgésie constatée chez les rhumatisants et les goutteux traités par le salicylate de soude et sur laquelle M. G. Sée a spécialement appelé l'attention. Quant à l'action locale du salicylate de soude sur les dépôts tophacés des articulations, elle échappe à l'analyse physiologique, les expériences ne pouvant être faites que sur des animaux dont les articulations sont dans l'état normal.

— Sur un bolide aperçu à Boën (Loire), le 11 septembre, et sur une secousse de tremblement de terre constatée le 12 septembre. Note de M. V. Duram.

— M. Faye signale à l'attention de l'Académie un Mémoire que vient de publier M. P. de Saint-Robert, « Sur le mouvement sphérique du pendule, en ayant égard à la résistance de l'air et à la rotation de la terre. »

Séance du 24 septembre. — A l'ouverture de la séance, M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire hier, 23 septembre, dans la personne de M. Le Verrier.

M. le Président donne lecture de la lettre suivante, qu'il a reçue de M. Tresca :

« Je viens, au nom de Madame Le Verrier et de sa famille, vous faire part du terrible malheur qui les frappe en même temps que nous. Notre illustre confrère a succombé ce matin, à 7 heures, à la maladie qui le tenait, depuis près de six mois, éloigné de nos séances, sans qu'il cessât, jusqu'à ses derniers moments, de s'intéresser et de participer aux travaux de l'Académie.

Le pays et la science perdent en lui une de leurs gloires, et j'obéis aux dernières préoccupations que j'ai recueillies auprès du grand astronome, en vous informant que, grâce aux soins de M. Gaillot, qui n'a cessé d'y apporter la plus dévouée collaboration, j'aurai à offrir à l'Académie le travail qui complète définitivement la théorie des mouvements de tout notre système planétaire, la grande œuvre de M. Le Verrier.

Recevez, Monsieur le Président et cher confrère, l'assurance de mes sentiments dévoués.

H. Tresca. »

Paris, 23 septembre 1877.

A la suite de cette lecture, et d'après le vœu exprimé par le Bureau, M. le Président déclare la séance levée.

Les obsèques de M. Le Verrier ont été célébrées à l'église Saint-Jacques-du-Haut-Pas, le mardi 25 septembre, à midi, avec une grande solennité.

Une députation de l'École polytechnique, à la tête de laquelle se trouvait le colonel commandant en second, et une assistance nombreuse et recueillie, ont accompagdé le convoi jusqu'au cimetière Montparnasse, où ont été prononcés plusieurs discours.

MM. Dumas, Yvon-Villarceau, Tresca, Faye et Janssen, M. Bertrand, absent de Paris, s'était fait excuser par lettre, ont pris successivement la parole.

Nous allons publier *in extenso* le discours de M. Janssen, qui a résumé avec compétence la grande œuvre de M. Le Verrier, le savant le plus remarquable, sans contredit, de toute l'Académie des sciences.

DISCOURS DE M. JANSSEN

« Messieurs,

J'ai la lourde et douloureuse mission de parler au nom de la Section d'astronomie dans ce grand deuil.

La perte que nous faisons est immense. Combien elle dépasse l'enceinte de notre Compagnie et les frontières même de notre pays! Le nom et les travaux de M. Le Verrier sont répandus dans le monde entier. Il avait placé l'astronomie théorique française au premier rang parmi les nations savantes.

Les puissantes facilités de notre confrère pour les calculs de la mécanique céleste se sont

révélées chez lui de bonne heure. Sorti de l'École polytechnique dans un bon rang, il y rentrait bientôt comme répétiteur, et commençait aussitôt cette magnifique suite de travaux qui devaient embrasser successivement la révision de toutes les théories planétaires de notre système, lui procurer, chemin faisant, de si éclatants triomphes, et enfin lui assurer, toute sa vie, une supériorité incontestée parmi les plus grands astronomes de son temps. Ses débuts marquent bien la hardiesse naturelle de son caractère et le sentiment précoce qu'il avait de sa force. Il s'attaque, en effet, pour premier travail, à l'une des questions les plus difficiles de la mécanique céleste, celle qui concerne la stabilité du système solaire. Newton, après avoir posé la grande loi de gravitation qui régit les mouvements planétaires, s'était demandé si ce principe même ne deviendrait pas, à la longue, une cause fatale de perturbations. Le grand géomètre pensait que les attractions des diverses planètes les unes sur les autres pourraient altérer graduellement la forme et la grandeur des orbites, et amener finalement la destruction du système planétaire. Vous savez, Messieurs, comment cette grande question philosophique, qui intéresse l'avenir même de notre Terre, fut l'objet de longs et admirables travaux de la part des géomètres qui formèrent la postérité de l'immortel Anglais. Laplace, Lagrange, Poisson furent ceux qui obtinrent les plus beaux résultats. Ces résultats montraient que nous devons être rassurés sur l'avenir qui est réservé au système dont nous faisons partie; mais il restait encore des doutes à lever et d'importants perfectionnements à apporter à la théorie.

Telle fut la question que notre jeune géomètre attaqua résolument. Il la reprit tout entière, combla d'importantes lacunes, et poussa surtout les calculs beaucoup plus loin qu'on ne l'avait fait avant lui. Ses conclusions affirment encore d'une manière plus générale et plus complète la stabilité du système du monde; mais il faut bien remarquer, Messieurs, que cette théorie ne considère que les seules actions de la gravité. Pour résoudre d'une manière complète et définitive cette grande question de philosophie naturelle, il faudrait considérer l'ensemble de toutes les forces (elles sont loin de nous être toutes connues) qui interviennent dans la question. Je pense qu'on serait alors conduit à modifier beaucoup ces conclusions.

Quoi qu'il en soit, ce remarquable début mit le jeune géomètre en évidence, et lui valut de hautes bienveillances scientifiques. Celle d'Arago fut pour lui la plus glorieuse et la plus utile. Avec cette générosité, qui était un des traits naturels de son caractère, le grand astronome physicien voulut assurer le développement complet d'un talent qui s'annonçait d'une manière si éclatante, et, pour lui fournir une occasion de se signaler par un travail aussi utile que difficile, il lui proposa de perfectionner la théorie de Mercure, réputée alors une des plus obscures et des plus épineuses du système.

La théorie de Mercure fut reprise et grandement perfectionnée. Après la théorie, notre confrère publia la Table de la planète; mais ce travail, malgré tout le talent déployé par l'auteur, n'était pas complétement satisfaisant au point de vue de l'accord de la théorie avec l'observation. M. Le Verrier le reprit beaucoup plus tard. Conduit alors à augmenter de deux tiers de minutes environ le mouvement séculaire du périhélie de la planète, il put alors représenter les observations d'une manière tout à fait satisfaisante.

Les Tables de Mercure ainsi corrigées parurent en 1859.

Peu de temps après ce premier travail sur Mercure, nous trouvons M. Le Verrier occupé d'un sujet qui fixait alors l'attention des astronomes : je veux parler de la théorie des comètes. Il donna une théorie de la comète de 1770 et un travail sur celle de 1843. De si importants travaux, se succédant avec cette rapidité, annonçaient un talent tout à fait supérieur; aussi, la mort du comte Cassini laissant une vacance dans la Section d'astronomie, M. Le Verrier y fut élu. Cette élection date du 19 janvier 1846.

Nous touchons ici, Messieurs, au souvenir d'une grande gloire nationale, et à l'époque la plus brillante de la carrière scientifique de M. Le Verrier.

Le succès obtenu sur Mercure encourageait notre auteur à aborder une théorie plus difficile encore. Il s'agissait de la planète Uranus, cette belle découverte d'Herschel, planète qui est située aux extrémités de notre système, et dont la théorie était alors absolument impuissante à représenter les mouvements. Sur la vive recommandation d'Arago, M. Le Verrier entreprit ce travail. En outre des documents publiés, M. Le Verrier put disposer d'observa-

tions inédites de la planète faites à Paris, que le directeur de l'Observatoire lui confia. Ajoutons que, par ses conseils, son appui, le rôle qu'il joua dans la grande découverte qui va nous occuper, Arago mérite une part dans notre reconnaissance.

M. Le Verrier aborda donc la théorie d'Uranus. Devenu maître par ses grands travaux antérieurs, notre géomètre pousse ce nouveau travail avec une sûreté, une sagacité, une puissance de calcul, une célérité incomparables. Il semble avoir le pressentiment secret qu'un grand résultat va être atteint, qu'un autre court la même carrière, et qu'il faut se hâter.

Dès les premiers pas, M. Le Verrier reconnaît l'accord impossible entre la théorie et les observations, en ne tenant compte que des perturbations des planètes voisines connues, Saturne et Jupiter, et la recherche des éléments du corps troublant inconnu est aussitôt entreprise. Alors l'Académie voit se succéder coup sur coup une série de Mémoires où les éléments de l'astre nouveau sont successivement abordés et fixés. Ici, Messieurs, que dirai-je qui ne soit connu du monde entier? Vous savez comment M. Le Verrier eut alors un bonheur qui ne fut jamais mieux mérité ; vous savez comment la recherche de l'astre signalé ainsi par la théorie exigeait une carte très-détaillée de la région où il devait se montrer ; vous savez que cette carte n'existait pas en France, mais que, par une fortune singulière, elle venait d'être construite à Berlin, en sorte que M. Gall, au reçu de la lettre de M. Le Verrier, put faire immédiatement la recherche et constata en effet la planète en un point du ciel à moins d'un degré de celui assigné par la théorie pour le 1er janvier suivant. Le lendemain, le mouvement propre était constaté et la découverte définitivement acquise.

Qui ne connaît l'explosion d'admiration universelle qui éclata alors? Le nom de M. Le Verrier était dans toutes les bouches, car cette découverte, magnifique triomphe de la théorie pour les astronomes, paraissait incompréhensible et absolument merveilleuse aux personnes étrangères aux calculs astronomiques. Cependant, au concert de louanges de la foule se mêlait l'expression de l'admiration plus flatteuse encore des Sociétés savantes et des maîtres de la Science. M. Encke écrivait à M. Le Verrier : « Votre nom sera à jamais lié à la plus « éclatante preuve de l'attraction universelle qu'on puisse imaginer. »

M. Schumacher lui disait encore : « Quoique vous sachiez par Encke que votre planète a « été trouvée presque précisément à la place et dans les circonstances que vous aviez pré- « dites (le diamètre même étant de trois secondes), je ne peux résister au penchant de mon « cœur en vous transmettant, sans retard, mes félicitations les plus sincères pour votre bril- « lante découverte. C'est le plus noble triomphe de la théorie que je connaisse. »

A ces témoignages se joignaient les distinctions des Académies et des souverains venant de presque toutes les parties du monde. En France, M. Le Verrier était nommé officier de la Légion d'honneur, et M. de Salvandy faisait dresser solennellement son buste. Le roi lui donnait des marques particulières de son estime. C'est ainsi, Messieurs, que M. le Verrier recevait de tous côtés les témoignages d'une admiration bien méritée, mais bien faite aussi pour enivrer le caractère le plus solide, l'âme la plus forte.

Cependant, Messieurs, la découverte de Neptune ne devait pas échapper à la règle générale; après sa période de louanges, elle eut sa période de contestations et de critiques.

Je laisse comme à dédaigner, pour la mémoire de notre confrère, les critiques malveillantes et passionnées dont sa découverte fut l'objet. Mais je dois dire un mot de l'illustre mathématicien anglais qui, dans cette circonstance, courut la même carrière que notre confrère. M. Adams, en s'occupant de la théorie d'Uranus, était conduit à des résultats aussi approchés que ceux de M. Le Verrier.

Mais c'est ici qu'éclate l'opposition des caractères et des genres de talent. Tandis que M. Le Verrier, entré plus tard dans la carrière, procède avec la sûreté, la rapidité, je dirai presque l'audace que nous avons constatées, M. Adams revoyait soigneusement son travail, Il en confiait les résultats au professeur Challis et à M. Airy, recevait des objections, des observations qui le conduisaient, par un désir très-élevé de ne donner au public qu'un travail irréprochable, à des retouches qui retardaient toujours la publication. C'est ainsi que le savant anglais fut surpris par l'allure rapide du savant français.

La question de mérite peut bien être balancée entre ces émules éminents, mais la priorité de découverte appartient sans conteste à M. Le Verrier.

Messieurs, la découverte de Neptune, quelque brillante qu'elle fût, n'était qu'un incident dans l'œuvre de M. Le Verrier. J'ai dit qu'il avait de bonne heure formé la ferme résolution de refaire toute la théorie de notre système planétaire. Avec sa vie, nous voyons se dérouler l'exécution de ce plan immense. Vénus, la Terre (c'est-à-dire la théorie des mouvements apparents du Soleil), Mars, sont successivement abordés.

Mais la santé de notre confrère déclinait rapidement pendant ces dernières années, et l'œuvre pouvait être compromise; il restait la théorie et les Tables des planètes supérieures. Heureusement la force morale chez M. Le Verrier a su maîtriser ce corps qui l'abandonnait et le forcer à servir l'esprit jusqu'au but qu'il s'était proposé.

M. Le Verrier ne descend dans la tombe qu'après l'entier achèvement de son œuvre.

Cette œuvre, Messieurs, est bien grande. Elle place le nom de Le Verrier parmi cette brillante postérité du grand Newton, les Clairaut, les Euler, les d'Alembert, les Lagrange, les Laplace, les Poisson.

Messieurs, est-ce que l'œuvre de M. Le Verrier qui embrasse la révision complète du système du monde ne semble pas marquer la fin d'une période scientifique? N'est-il pas remarquable que, au moment où notre confrère mettait comme la dernière main à la doctrine de l'attraction, et en tirait les consequences les plus éloignées, une nouvelle méthode se levait à son tour! La lumière ne semble-t-elle pas succéder à la gravitation, et, par l'éclat des découvertes qu'elle nous prodigue, ne nous invite-t-elle pas à lui demander désormais les grands progrès que nous voudrions faire sur la constitution de l'Univers?

Quoi qu'il en soit, la France s'honorera toujours d'avoir produit en Le Verrier l'un des plus grands savants du siècle.

Pour nous, Messieurs, en face de cette tombe, oublions que plusieurs d'entre nous ont été mêlés avec notre confrère aux luttes et aux compétitions de la vie; devançons les sentiments de la postérité qui s'ouvre en ce moment pour M. Le Verrier, et au dernier adieu que nous lui donnons, mêlons d'un cœur sincère les hommages et les regrets qu'on doit à tous ceux qui ont illustré leur pays. »

Séance du 1er octobre. — De l'ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans les bourgeons de *Lysimachia* et de *Ruta*; par M. A. Trécul.

— Réponse à la dernière Note de M. Angot sur le régime des vents dans la région des chotts algériens; par M. Roudaire, communiquée par M. Yvon-Villarceau. — M. Angot avait invoqué l'autorité des *importantes recherches* de M. Brault pour combattre ce que soutenait M. Roudaire. Or, voici ce que M. Brault écrit à M. Roudaire.

« Tout en remerciant M. Angot de la façon dont il qualifie mes travaux, je me permettrai de faire remarquer qu'il va peut-être un peu loin, en donnant à penser que ces travaux prouvent ce qu'il avance. »

Puis il termine ainsi sa lettre :

« En résumé, Monsieur, si, d'une part, il me semble évident qu'au point de vue météorologique les études de votre projet ont besoin d'être complétées, comme vous êtes, du reste, le premier à le dire, d'autre part, je reste convaincu que ni M. Angot, ni moi, n'avons encore publié de documents qui permettent de contredire sérieusement ce que vous avez avancé. »

— L'acide borique; méthodes de recherches; origine et mode de formation. Mémoire de M. L. Dieulafait.

Résumé et conclusions. — 1° L'analyse spectrale, dans les conditions que j'ai définies, permet de reconnaître avec certitude l'existence de *vingt-cinq dix-millioniėmes de gramme* de bore.

2° La méthode de la flamme de l'hydrogène, telle que je l'ai décrite, décèle nettement l'existence de *un millionième de gramme* de bore.

3° L'acide borique est un élément normal des eaux des mers actuelles.

4° Contrairement à ce qui était prévu *a priori*, l'acide borique se concentre dans les *dernières* eaux-mères des marais salants, au-dessus de la carnallite, dans les sels déliquescents, à l'état de borate de magnésie. Or, c'est exactement à cette place et dans ces conditions, sans qu'un seul détail fasse défaut, que se rencontre l'acide borique à Strassfurt. Le borate de

magnésie de ce gisement célèbre n'a donc pas une origine volcanique, comme on l'a admis unanimement jusqu'ici : elle est, au contraire, exclusivement sédimentaire. Le gisement salin de Strassfurt tout entier n'a pas lui-même d'autre origine. Les sels qui le constituent se sont déposés, dès le commencement, à l'état où ils existent aujourd'hui; ils n'ont été ni hydratés, ni déshydratés, ni modifiés d'aucune façon postérieurement à leur dépôt. A Strassfurt, l'anhydrite n'a jamais existé à l'état de gypse; la kiéserite n'a jamais existé à l'état de sulfate de magnésie ordinaire; le fer oligiste n'a jamais existé à l'état d'oxyde de fer hydraté. Ces dernières assertions semblent être en contradiction formelle avec les lois connues de la chimie; mais je m'engage à apporter la démonstration rigoureuse de leur exactitude, à mesure que ces questions arriveront à leur place naturelle dans le plan général de recherches que je me suis tracé.

5° *Une* goutte d'eau-mère naturelle (pesant en moyenne 0gr.0387) permet de reconnaître, avec certitude, la présence de l'acide borique.

6° La quantité de bore qui se concentre dans les dernières eaux-mères seulement correspond *au minimum à deux décigrammes* par mètre cube d'eau de mer naturelle (Méditerranée).

7° L'acide borique a existé dans les mers anciennes et dès les premiers âges, comme il existe dans les mers modernes; il s'est donc déposé, ou au moins concentré, toutes les fois que des portions de mer se sont trouvées séparées des océans, dans les conditions convenables. Or, ce phénomène s'est réalisé sur une immense échelle à deux époques, très-éloignées, du reste, dans l'ordre des temps : pendant le trias et à un certain horizon de la formation tertiaire. C'est donc, avant tout, dans ces deux horizons qu'on devra rencontrer les dépôts salins, et en particulier l'acide borique.

8° Un Mémoire que je vais publier incessamment établira, par des raisons de l'ordre exclusivement géologique, que les eaux minérales salines se minéralisent presque exclusivement dans les deux horizons dont je viens de fixer la position. Les eaux minérales salines doivent donc renfermer de l'acide borique toutes les fois que les dépôts salins aux dépens desquels elles se minéralisent correspondent à une période d'évaporation un peu avancée.

9° L'origine de l'acide borique dans les *lagoni* de la Toscane est une des questions qui ont été le plus agitées par les savants. Brongniart admettait que la source de l'acide borique en Toscane était située au-dessous des terrains sédimentaires; M. Dumas a considéré comme possible qu'il existât, dans les horizons fixés par Brongniart, du sulfure de bore qui, sous l'influence de l'eau, donnerait de l'acide sulfhydrique et de l'acide borique. Depuis quarante-huit ans, l'hypothèse de M. Dumas est restée intacte dans ce qu'elle a de fondamental; aujourd'hui, au point de vue géologique et au point de vue chimique, j'arrive à des conclusions tout à fait différentes de celles des maîtres illustres que je viens de citer, mais j'y arrive après de longues études spéciales, poursuivies avec toutes les ressources de la science actuelle.

10° La source de l'acide borique, en Toscane, est située dans une formation relativement moderne, la formation tertiaire; la partie de cette formation, traversée par les *suffioni*, correspond exactement à l'horizon salifère de cette division. L'acide borique y existe tout formé, à l'état de borate de magnésie; son origine est un cas particulier d'un phénomène tout à fait général, l'évaporation spontanée des anciennes mers.

11° Les phénomènes volcaniques qui, en Toscane, sont liés à l'arrivée au jour de l'acide borique, et auxquels on a attribué exclusivement, jusqu'ici, la formation de cette substance, n'ont, au contraire, absolument rien de commun avec elle à ce point de vue. Le rôle des phénomènes volcaniques est purement mécanique, il se borne à fournir de la chaleur. Cette chaleur échauffe et volatilise l'eau qui imprègne les terrains; l'eau et le chlorure de magnésium sont décomposés, il se forme de l'acide chlorhydrique qui met l'acide borique en liberté, et celui-ci est incessamment enlevé par la vapeur d'eau. L'acide chlorhydrique, à son tour, n'a, on le voit, absolument rien de volcanique dans son origine. Il en est encore exactement de même pour la vapeur d'eau : l'eau des *lagoni* est de l'eau atmosphérique.

12° En résumé, l'acide borique et les substances qui l'accompagnent, en Toscane et dans les gisements analogues, sont (à l'exception de l'acide carbonique) des produits exclusivement sédimentaires, dont l'étude des eaux-mères des marais salants vient de me révéler, jusque dans les moindres détails, l'origine et le mode de formation. Il faut donc désormais écarter pour eux, d'une manière absolue, toute idée d'éruption, d'émission geysérienne, de réactions violentes s'exerçant sur des substances rares ou de composition exceptionnelle, en un mot, tout ce qui, de près ou de loin, se rattacherait aux phénomènes volcaniques.

13° Les substances salines en amas, et toutes celles qui existent dans les lacs salés de la période actuelle, viennent directement ou par voie de redissolution des eaux des océans. Toutes, dès lors, renferment nécessairement de l'acide borique. Je signale cette conséquence aux explorateurs des régions salifères, et tout particulièrement aux explorateurs de l'Afrique française.

— Emploi des terres pyriteuses pour le traitement des vignes phylloxérées; par M. Dufresnoy. Nous avons expérimenté sur une vigne malade de troisième année, dans la propriété de M. Martell, à Chanteloup, commune de Chièvres, près de Cognac, trois sortes de terres pyriteuses employées pour la fa fabrication de l'alun, dans des proportions variables de 4 à 10 litres par cep, en tenant compte de la nature de ces terres.

Le 24 septembre courant, j'ai pu constater que, sur 65 ceps traités par mes pyrites, jugés morts ou à la dernière extrémité, 56 de ces ceps sont vivants et ont produit des sarments d'une bonne longueur moyenne de 92 centimètres; quelques-uns même ont atteint une longueur de 2^{m}.35, avec un bois bien nourri, qui donnera une excellente taille pour l'année prochaine.

— M. J. Berorhard adresse une Note sur un tartrifuge tubrifiant pour la désincrustation des chaudières et la tubrification des pièces mécaniques en contact avec la vapeur. — C'est le même tartrifuge dont les journaux politiques ont publié les articles avec profusion.

— M. Ch.-V. Zenger adresse, de Prague, une Note relative à un *nouveau service météorologique héliotypique*.

L'auteur joint à cette Note quelques exemplaires de photographies du Soleil, et l'indication de quelques-uns des résultats obtenus de 1875 à 1877.

— Intégrales des développantes obliques d'un ordre quelconque; par M. l'abbé Aoust.

— Découverte de l'oxygène dans le Soleil, et nouvelle théorie du spectre solaire; par M. H. Draper.

L'objet de cette communication est de montrer, à l'aide de la photographie, que l'*oxygène existe dans le Soleil et est révélé par les raies brillantes du spectre solaire.*

— Sur l'aimantation des tubes d'acier; par M. J.-M. Gaugain.

— Sur la mesure exacte de la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau; par M. Croullebois.

— Suite de recherches sur les effets produits par des courants électriques de haute tension, et sur leurs analogies avec les phénomènes naturels; par M. G. Planté.

— Quelques nouvelles recherches sur le métal davyum; par M. Serge-Kern.

— Nouveaux modes de formation de l'oxyde d'éthylin. Note de M. H. Greene, présentée par M. Wurtz.

— Sur le tréfilage du platine; par M. A. Gaiffe.

— Sur la fécondation des Échinodermes; par M. H. Fol.

— Métamorphoses de la Cantharide; par M. Lichtenstein.

— Sur l'antagonisme mutuel de l'atropine et de la muscarine; par M. J.-P. Prevost, de Genève. — On sait, depuis les expériences de MM. Schmiedeberg et Kopp, que l'atropine est antagoniste et antidote de la muscarine. En effet, non-seulement l'atropine est capable de faire cesser tous les symptômes produits par la muscarine, mais cet agent peut être considéré comme antidote de la muscarine, et empêche la mort d'être produite par l'administration d'une dose toxique de muscarine. Mes expériences n'ont fait que confirmer, à cet égard, les faits observés par MM. Schmiedeberg et Kopp, et par d'autres.

Mes expériences n'ont eu en vue que l'étude de l'antagonisme des deux poisons, et ne me

permettent pas d'affirmer que la muscarine soit à haute dose l'antidote de l'atropine, comme l'atropine est antidote de la muscarine, même à faible dose.

— Trajectoire du bolide du 14 juin 1877; par M. Grucy.

— Sur un halo observé à Brest le 31 août 1877; par M. Salicis.

— Réflexions sur les travaux météorologiques de M. Brault; par M. Buys-Ballot.

— M. Grimaud (de Caux) adresse une Note relative à l'application des principes de la citerne vénitienne, pour recueillir les eaux pluviales dans des conditions favorables à l'alimentation.

Il signale une citerne construite à Orsay, par M. A. Guillemin, comme fonctionnant depuis sept ans d'une manière absolument satisfaisante.

— Observation météorologique en ballon; par M. G. Tissandier. « Nous avons exécuté, mon frère, M. Albert Tissandier, et moi, une nouvelle ascension aérostatique le samedi 29 septembre. Le départ a eu lieu à trois heures vingt minutes, sur le terrain de l'usine Flaud, près du Champ de Mars.

Le temps était magnifique, le ciel bleu, le soleil ardent; cependant l'atmosphère n'était nullement homogène, comme cela se présente habituellement dans des circonstances analogues. Trois couches atmosphériques bien distinctes se superposaient dans l'ordre suivant :

1° De la surface du sol à 400 mètres, couche d'air animée d'un mouvement de translation très-faible de l'est à l'ouest. Elle était limitée à sa partie supérieure par une mince nappe de buée tout à fait transparente dans le sens vertical, mais très-visible horizontalement.

2° De 400 mètres à 800 mètres, couche d'air d'une température de 14 degrés (thermomètre fronde), douée d'un mouvement de translation assez rapide de l'est à l'ouest. Le ballon, dans cette couche, marchait en effet avec une vitesse de 20 à 25 kilomètres à l'heure.

3° De 800 à 1000 mètres, nous avons traversé une deuxième nappe de buée, nettement limitée à 1000 mètres d'altitude. Au-dessus, l'air était presque absolument immobile. A 1100 mètres, point culminant de l'ascension, le ballon restait stationnaire, comme nous l'avons constaté en prenant un point de repère sur le sol, au moyen du guide-rope, pendu sous la nacelle. A cette altitude, l'air n'était pas à une température élevée (11°,50); cependant les rayons solaires étaient tout à fait brûlants.

Cette observation d'une couche d'air de 400 mètres d'épaisseur, glissant assez vite entre deux autres couches atmosphériques presque immobiles, est, croyons-nous, un fait rare. C'est la première fois que nous l'avons observé. »

Séance du 8 octobre. — Sur un incident qui s'est produit au Congrès de Stuttgard; par M. Faye, le candidat fourvoyé du 16e arrondissement de la Seine.

Dans la dernière séance du Congrès géodésique international, réuni cette année à Stuttgard, M. le général Ibañez a lu une Note importante sur les travaux récents de l'Institut géodésique qu'il dirige en Espagne. Voici un passage de cette communication; M. le général Ibañez a bien voulu m'en laisser copie et m'autoriser à en faire usage.

Je ne crois pas pouvoir mieux faire que de vous le lire publiquement :

« Comme premier renseignement sur l'accord, dans la région nord-est de l'Espagne, des réseaux français et espagnol, il m'a semblé utile de faire calculer le côté *Rodós-Matagalls*, en partant de la base française de Perpignan et en employant d'abord jusqu'à la frontière les anciens angles français, et ensuite ceux de notre réseau, sans compensation géométrique. Le résultat a été extraordinairement satisfaisant. Le chiffre de $21933^{m}.35$, ainsi obtenu, ne diffère de la valeur résultant de la base de Vich, très-proche dudit côté et mesuré par moi cet été, que de $0^{m}.10$, et, quoique cette petite quantité de $\frac{1}{219000}$ sera peut-être augmentée par la valeur définitive des angles après la compensation, elle donne dès à présent des assurances sur le bon raccordement, dans la région indiquée, des travaux géodésiques des deux nations.

« Je ferai remarquer que, les deux bases de Perpignan et de Vich étant si rapprochées, la comparaison des deux valeurs du côté *Rodós-Matagalls* dispense de mesurer une même base

avec des appareils appartenant aux deux pays limitrophes; d'autant plus que la règle espagnole a été directement comparée par M. Yvon-Villarceau et par moi au module de Borda, règle nº 1 de son appareil, déposée comme étalon géodésique à l'Observatoire de Paris.

« Je suis heureux de rendre, à cette occasion, devant les géodésiens modernes, un hommage public d'admiration aux noms déjà si vénérés de Delambre, de Méchain et du colonel Corabœuf. »

L'Académie appréciera l'hommage solennel qui a été rendu à nos compatriotes par le savant officier espagnol. J'ajoute que cet hommage a été aussitôt confirmé par l'adhésion sympathique de tous les membres du Congrès.

Étaient présents les délégués militaires et civils de l'Autriche, de la Bavière, de la Belgique, de l'Espagne, de la France, de la Hesse-Darmstadt, de l'Italie, de la Prusse, de la Norwége, de la Saxe, de la Suisse et du Wurtemberg.

— Appareil pour mesurer la chaleur de vaporisation des liquides ; par M. Berthelot.

— Sur la détermination de la chaleur de fusion ; par M. Berthelot.

— Remarques sur les variations de la chaleur dégagée par l'union de l'eau et de l'acide sulfurique à diverses températures; par M. Berthelot, à propos des calculs présentés par M. Croullebois, dont il conteste l'exactitude.

— Du rapport qui doit exister entre le diamètre des noyaux magnétiques des électro-aimants et leur longueur; par M. Th. Du Moncel.

— Programme de l'expédition de l'année prochaine (juillet 1878, à la mer Glaciale de Sibérie; par M. Nordenskioelo.

— M. A. Ledieu fait hommage à l'Académie de son ouvrage intitulé : *Nouvelles méthodes de navigation;* études critiques; ouvrage rédigé, pour la partie *Application*, avec le concours de plusieurs officiers de la marine militaire, et notamment de MM. Perrin et Rouyaux.

— M. Yvon-Villarceau dépose sur le bureau un Mémoire de M. Glasenapp sur les satellites de Jupiter, Mémoire appartenant à l'Académie (concours du prix Damoiseau) et trouvé dans les papiers de M. Le Verrier.

— M. Yvon-Villarceau signale la découverte d'une petite planète faite à Pola (Autriche), par M. Palisa, le 2 octobre, et celle d'une nouvelle comète, faite le même jour à Florence, par M. Tempel ; il transmet, en outre, les observations de ces astres qui ont été faites à l'Observatoire de Paris ; par MM. Paul et Prosper Henry.

— Sur une méthode générale de transformation des intégrales dépendant de racines carrées. Application à un problème fondamental de géodésie. Note de M. O. Callandier, présentée par M. Yvon-Villarceau.

— Sur le spectre du nouveau métal, le *davyum;* par M. Serge Kern.

— Décomposition pyrogénée des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate de triméthylamine; nouvelle caractéristique des méthylamines; par M. Camille Vincent.

La décomposition pyrogénée du chlorhydrate de triméthylamine offre un moyen très-simple et très-rapide de préparer de grandes quantités de chlorure de méthyle à l'état de pureté, comme je l'ai exposé dans une précédente Note (Voir *Moniteur scientifique*, juillet, p. 726). J'ai, depuis lors, fait réaliser ainsi, industriellement, la fabrication du chlorure de méthyle à l'état liquide, et le produit est, dès maintenant, à la disposition de l'industrie et des laboratoires.

La quantité considérable de chlorure de méthyle dont j'ai pu disposer m'a permis de faire quelques observations que je crois devoir mentionner rapidement. Le chlorure de méthyle se liquéfie avec facilité, par une faible compression, et donne un liquide bouillant vers — 23 degrés sous la pression de 0.76. Ce produit liquide pourra être réellement employé dans les laboratoires, comme réfrigérant énergique.

Si l'on verse du chlorure de méthyle dans un vase ouvert, et si l'on active son évaporation en y injectant de l'air sec, à l'aide d'une soufflerie, on peut ainsi abaisser, en quelques instants, la température de ce liquide à — 55 degrés. Il est ainsi très-facile, pour ainsi dire sans appareils, de solidifier des quantités considérables de mercure.

J'ai pensé que la décomposition pyrogénée du chlorhydrate de triméthylamine n'était pas une réaction isolée, mais que les bromhydrate et iodhydrate de triméthylamine devaient se

comporter d'une façon analogue sous l'influence de la chaleur. C'est, en effet, ce que l'expérience est venue pleinement confirmer.

La décomposition des chlorhydrate et bromhydrate de triméthylamine par la chaleur peut servir à préparer avec facilité le chlorure et le bromure de méthyle; mais la décomposition pyrogénée de l'iodhydrate de triméthylamine, quoique donnant de l'iodure de méthyle en abondance, ne peut cependant pas servir à préparer ce dernier corps, en raison de l'action trop énergique et trop rapide de l'iodure de méthyle sur la triméthylamine produite pendant la première période de la décomposition.

Les réactions que je viens d'indiquer sont inverses de celles qui ont été découvertes par Hofmann, et à l'aide desquelles ce chimiste a préparé les ammoniaques composées, et notamment les méthylamines, en faisant réagir les éthers méthylbrombydrique et méthyliodhydrique sur l'ammoniaque à 100 degrés en vase clos.

La production des chlorure, bromure et iodure de méthyle par la décomposition pyrogénée des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate de méthylamine est donc une caractéristique nouvelle de ces ammoniaques composées.

— De l'iodure d'amidon. Note de M. Blondonneau. — L'iodure d'amidon est un composé défini d'amidon et d'iode, se formant toujours avec la même composition correspondant à la formule

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^5I$$

Pour l'obtenir pur, on traite par une solution d'iode, jusqu'à léger excès de ce réactif, une solution d'amidon soluble, formée par l'action de la soude caustique sur la fécule délayée dans quinze à vingt fois son poids d'eau et rendue franchement acide; l'iodure d'amidon déposé est lavé à froid avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, filtré et mis à sécher sur des plaques de verre à la température ambiante.

L'iodure d'amidon se présente alors sous la forme de morceaux durs, difficiles à broyer, ayant une couleur violet noir à reflets cuivrés; l'eau le gonfle et remet chaque particule en liberté; il n'est bleu que tenu en suspension dans ce liquide.

L'eau à 100 degrés et en tube scellé le décompose après un temps qui varie depuis quelques minutes à plusieurs heures, suivant les quantités mises en présence; une petite quantité se dissocie simplement en iode et amylogène, et l'autre portion, qui est la presque totalité, se transforme en glucose et acide iodhydrique; de telle sorte qu'en employant 1 partie d'iodure et 3 parties d'eau on obtient, après soixante-dix heures de chauffage, un liquide à peine teinté de jaune et fortement acide.

L'iodure d'amidon, chauffé progressivement jusqu'à 150 degrés à la partie supérieure d'un tube scellé incliné pour que les produits liquides de sa décomposition viennent se condenser dans la partie inférieure refroidie, donne une solution d'acide iodhydrique à peine jaunâtre, avec formation d'une petite quantité d'acide carbonique, sans qu'à aucun moment apparaisse les vapeurs violettes de l'iode.

Par dessiccation à froid sur de l'acide sulfurique, l'iodure d'amidon perd 1.20 pour 100 d'iode; cette décomposition continue lentement et, après un an, l'iodure d'amidon ne contient plus que 10 à 10 $^1/_2$ pour 100 d'iode.

— Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzophénone. Note de MM. Friedel, Craftt et Ador; présentée par M. Wurtz. — Il résulte des expériences de M. Berthelot et d'autres chimistes, que la réaction de l'oxychlorure de carbone sur la benzine, exprimée par l'équation

$$COCl^2 + C^6H^6 = C^6H^5COCl + HCl$$

ne se produit dans aucune des conditions qui ont été expérimentées jusqu'ici. Deux d'entre nous ont reconnu, d'autre part, qu'en mélangeant de l'éther chloroxycarbonique avec de la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, on n'obtient pas non plus un dérivé benzoïque.

Nous avons pensé que nous pourrions parvenir à un résultat plus favorable en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur la benzine, avec l'aide du chlorure d'aluminium. Nos prévisions ont été dépassées. La réaction se fait à la température ordinaire et ne donne qu'une très-petite quantité de produits accessoires. Néanmoins, le produit principal n'est pas le chlorure de

benzoïle, mais bien la benzophénone. Il se produit aussi de très-petites quantités d'acide benzoïque.

200 grammes de benzine, tenant en dissolution 110 d'oxychlorure de carbone, ont été additionnés successivement, par petites portions, de 72 grammes de chlorure d'aluminium. La réaction a commencé à la température ordinaire et s'est continuée sans dégagement de chaleur. Le développement d'acide chlorhydrique a été tout à fait régulier. Le flacon où se faisait la réaction a été refroidi avec de l'eau dans laquelle on mettait de temps à autre un fragment de glace pour diminuer autant que possible l'entraînement de l'oxychlorure par l'acide chlorhydrique. Si l'on refroidit jusqu'à zéro, on arrête la réaction. Celle-ci a duré vingt heures; au bout de ce temps, l'addition d'une nouvelle portion de Al^2Cl^6 ne provoque plus de réaction. Le produit a été traité par l'eau et la benzine surnageante lavée avec la potasse; puis celle-ci a été distillée pour isoler la benzophénone. On a obtenu ainsi 76 grammes de benzophénone presque pure et 2 grammes d'un produit bouillant plus haut. On n'a trouvé que des traces d'acide benzoïque.

Le rendement en benzophénone a été relativement plus grand dans une autre opération, où l'on a employé de la benzine beaucoup moins chargée d'oxychlorure.

Lorsqu'on a soin de ne pas laisser la réaction s'achever complétement, on obtient un résultat plus favorable au point de vue de l'acide benzoïque, quoique la proportion de ce dernier ne soit jamais bien considérable. On a laissé réagir pendant quarante-cinq minutes 30 grammes de chlorure d'aluminium sur le liquide obtenu en extrayant par cristallisation 115 grammes de benzine de la solution de 25 grammes d'oxychlorure dans 200 grammes de benzine. Après quoi on a ajouté de l'eau. La benzine surnageante, même après avoir été chauffée avec l'eau, possédait l'odeur du chlorure de benzoyle. Une petite quantité traitée par l'alcool a donné l'odeur caractéristique de l'éther benzoïque. On a pu extraire 0gr.55 d'acide benzoïque de la liqueur aqueuse et de la solution obtenue en agitant la benzine avec de la potasse, acidulant et reprenant par l'éther. Il fondait à 120°.8, distillait à 243-245 degrés et son sel d'argent a donné à l'analyse les nombres voulus. La quantité de benzophénone obtenue en même temps était d'environ 12 grammes.

On voit que, comme on pouvait le prévoir, la condition essentielle pour obtenir de l'acide benzoïque est d'interrompre la réaction avant que tout le chlorure de benzoyle formé ait eu le temps de réagir sur la benzine avec l'aide du chlorure d'aluminium.

— Expériences sur le développement rubanaire du cysticerque de l'homme; par M. Redon.

— Description des pierres météoriques de Rochester, Warrenton et Cynthiana. Note de M. Lawrence Smith, présentée par M. Daubrée.

— M. Bouvet adresse une Note relative à une disposition destinée à comprimer l'oxygène et l'hydrogène jusqu'à des pressions très-considérables.

— M. F. Hement adresse une Note relative au maximum de densité de l'eau.

— M. Haro adresse une Note relative à une nouvelle méthode pour déterminer la richesse alcoolique des vins.

DU DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MINERAIS DE FER

Par M. Carl Holtoff (1).

L'auteur s'est proposé de déterminer les causes auxquelles sont dues les différences dans la proportion de Ph que contiennent les minerais; il passe en revue les méthodes de dosage.

Il en est une qui consiste à désagréger la matière par le carbonate de soude et un peu d'acide silicique, puis à doser l'acide phosphorique dans la solution aqueuse de la masse fondue. L'auteur néglige ce procédé, à ses yeux incommode.

Il examine celui qui consiste à précipiter le Ph à l'état de phosphate basique de sesquioxyde de fer en solution faiblement acétique, bouillante, puis à dissoudre dans HCl le précipité de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1877, t. XVI, p. 189.

phosphate et d'acétate basique de sesquioxyde de fer, à ajouter de l'acide citrique à cette solution, à la saturer par l'ammoniaque et à précipiter l'acide phosphorique par le mélange magnésien.

Résultat toujours trop faible. Il faut redissoudre dans HCl le dernier précipité qui retient toujours du Fe et recommencer les opérations ci-dessus, en renouvelant la cause de perte qui consiste en ce que le phosphate ammoniaco-magnésien est soluble dans le citrate d'ammoniaque. Néglige-t-on parfois de tenir à un degré de température suffisant la dissolution d'acétate de protoxyde de fer? L'acétate de peroxyde formé dans cette circonstance dissout-il le précipité de phosphate de sesquioxyde? Ou bien ce dernier précipité est-il soluble même dans l'acétate de protoxyde?

Sans chercher à résoudre ces questions, l'auteur a examiné la méthode qui consiste à précipiter le phosphore par la solution molybdique, à dissoudre dans l'ammoniaque le précipité de phosphate ammoniaco-molybdique, à neutraliser partiellement l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique et à précipiter l'acide phosphorique par le mélange magnésien.

« Les résultats, dit M. Holthof, ont toujours été très-satisfaisants; ils ont été également concordants lorsque le dissolvant était l'acide chlorhydrique, pourvu que la solution d'acide molybdique employée pour précipiter fût en grand excès (c'est-à-dire qu'il y eût au moins 60 centimètres cubes de solution pour chaque centigramme d'acide phosphorique dissous), pourvu que l'acide chlorhydrique libre ne dépassât pas 2 pour 100, qu'on laissât reposer un temps suffisant pour le dépôt du précipité et qu'on évitât de chauffer au delà de la température du sang. Des essais comparés faits avec les mêmes quantités de liquide ne m'ont pas donné de différences notables, lorsque, par évaporation au bain-marie, avec addition d'acide chlorhydrique concentré, l'acide chlorhydrique avait été éliminé et remplacé par l'acide nitrique. Toutefois, dans ce cas, la séparation du précipité a été bien plus rapide et elle a été encore accélérée par le chauffage. On peut donc opérer ce dosage même dans les solutions chlorhydriques; cependant il est au succès une condition importante, c'est que l'on évite de chauffer fortement le liquide. C'est pourquoi R. Frésénius, dans la cinquième comme dans la sixième édition de son *Anleitung zur quantitativen Analyse*, recommande de ne chauffer qu'à 40° centigrades.

« Quand on chauffe la solution chlorhydrique de fer mélangée avec la solution azotique de molybdate d'ammoniaque, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique se décomposent réciproquement, le dissolvant de l'acide molybdique disparaît, et cet acide se sépare; le phosphomolybdate d'ammoniaque primitivement précipité redevient soluble dans le liquide qui le recouvre et qui est presque exempt d'acide molybdique; apparemment aussi les combinaisons chlorées qui deviennent libres décomposent l'ammoniaque dans cette combinaison; celle-ci est détruite et l'acide phosphorique redevient ainsi soluble. Telle est la cause en vertu de laquelle, dans les liqueurs séparées par filtration de ces solutions fortement chauffées et répandant nettement l'odeur du chlore, après concentration avec addition d'acide nitrique, on peut toujours, lorsqu'à plusieurs reprises on a ajouté de l'acide molybdique, déceler et doser des quantités assez considérables d'acide phosphorique.

« Dans beaucoup de laboratoires, on avait l'habitude, quand on opérait par cette méthode, de chauffer à 60 degrés et au delà la solution chlorhydrique, additionnée de la solution nitrique de molybdène, de la matière à essayer. C'est sans doute là que gît la cause des différences signalées au début.

« Je désirerais signaler encore une autre cause d'erreur que l'on rencontre dans l'exécution de cette méthode de dosage, de Sonnenschein.

« Le précipité que le mélange magnésien forme au sein de la solution de phosphomolybdate d'ammonium dans l'ammoniaque étendue, presque neutralisée par l'acide chlorhydrique, a été envisagé jusqu'à ce jour, on le sait, comme du phosphate ammoniaco-magnésien pur. Sachant, d'après d'autres observations, que le précipité isomorphe formé par l'acide arsénique avec le mélange magnésien, retient toujours un excès de magnésie, j'avais l'habitude, pour éliminer cet excès, de redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et de précipiter par l'ammoniaque; j'obtenais encore des précipités considérables, en essayant les liqueurs filtrées, tant par l'acide phosphorique que par l'hydrogène phosphoré.

« J'avais encore, il est vrai, préparé le mélange magnésien avec le sulfate de magnésie. Or, des essais répétés m'ont prouvé que même le réactif préparé avec ce chlorure de magnésium déterminait des précipités qui, pesés, dissous dans l'acide chlorhydrique et régénérés par l'ammoniaque en fort excès — de sorte que le liquide contînt au moins 3 pour 100 de gaz NH^3 libre — montraient des pertes de poids inexplicables par les faits connus jusqu'à ce jour. Les liqueurs filtrées contenaient alors de la magnésie, ainsi que de l'acide molybdique, et d'autant plus que le précipité primitif était plus floconneux.

« Souvent aussi j'ai trouvé que les précipités ainsi obtenus, après deux précipitations, contenaient du molybdène, bien que je ne pusse trouver la cause de ce fait. Pour être certain de n'avoir que du phosphate ammoniaco-magnésien pur et pouvoir, sans hésitation, admettre 27.93 pour 100 de phosphore dans le précipité calciné, j'ai préféré, enfin, dissoudre toujours dans aussi peu d'acide chlorhydrique que possible les premiers précipités obtenus, évaporer la dissolution jusqu'à siccité pour séparer les petites quantités d'acide silicique que j'avais toujours constatées auparavant, reprendre par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'eau chaude, traiter par l'hydrogène sulfuré et précipiter tout le molybdène; puis, après filtration et concentration, précipiter par l'ammoniaque et, après douze heures de repos, au frais, dans un verre bien couvert, filtrer et terminer le dosage.

« Certainement, il serait important pour la pratique et intéressant pour la science, d'étudier, dans un grand laboratoire, la cause de cette source d'erreurs et d'élucider les circonstances auxquelles elle tient. »

REVUE DE PHYSIQUE

Par M. R. Radau.

La gamme tempérée.

On sait que M. Helmholtz, développant une idée déjà énoncée par Sauveur (1), a démontré que la dissonance a pour cause les battements, et que les consonnances sont caractérisées par l'absence plus ou moins complète des battements. Il s'ensuit que les consonnances les plus pures sont formées par les rapports des nombres entiers 1, 2, 3, 4, 5, 6, et une succession de trois accords parfaits (4 : 5 : 6) fournit les valeurs des sept notes de la gamme dite *naturelle* :

fa	*la*	*do*	*mi*	*sol*	*si*	*ré*
16	20	24	30	36	45	54

qui, transportées dans la même octave, deviennent :

do	*ré*	*mi*	*fa*	*sol*	*la*	*si*
24	27	30	32	36	40	45

Les rapports de ces nombres se ramènent tous à la quinte juste (2 : 3) et à la tierce majeure (4 : 5). Cette gamme, comme l'établit M. Helmholtz, et comme l'admettent aussi MM. Cornu et Mercadier, a donc la propriété de fournir les accords les plus purs : elle est éminemment *harmonique*.

Mais faut-il conclure de là que cette gamme est *nécessaire* à l'harmonie? Je crois que cette conclusion repose sur deux prémisses dont une seule est inattaquable, tandis que l'autre est tout à fait hypothétique. La prémisse inattaquable, c'est que la gamme « naturelle » fournit des consonnances parfaites ; la prémisse hypothétique, c'est que la musique a besoin d'accords absolument parfaits. Or, cette hypothèse est aussi hasardée que le serait celle qui consisterait à admettre qu'un potage ne doit pas être salé. La dissonance, qui a pour cause les battements, joue peut-être en musique le même rôle que le sel dans l'art culinaire. Ce qui confirmerait cette manière de voir, c'est ce fait que, à l'exception de l'octave et des autres consonnances absolues

(1) Voir aussi Lagrange. *Recherches sur la nature et la propagation du son.* — *Œuvres*, t. Ier, p. 144.

(1 : 3, 1 : 4, etc.), les meilleures consonnances ne sont pas complétement exemptes de battements; ainsi, la tierce majeure 100 : 125 donnerait 25 battements. Tout son musical est même légèrement dissonant en lui-même, à cause des harmoniques supérieurs qui battent entre eux. Enfin, des accords franchement dissonants sont constamment employés en musique, et il serait impossible de s'en passer. Si l'on se rappelle encore les résultats des curieuses recherches de M. Barbereau sur la tolérance de l'oreille, et qu'on songe à la difficulté d'avoir des instruments accordés avec une précision absolue, il sera permis de trouver un peu exagérée l'importance que certains théoriciens attachent aux rapports simples, considérés comme base de l'harmonie. Il semble suffisant d'adopter des intervalles qui se rapprochent *le plus possible* de ces rapports, tout en offrant d'autres avantages que les rapports simples ne sauraient procurer, et ces avantages, on les trouve précisément dans les douze intervalles égaux de la gamme tempérée.

Si l'on adopte ce point de vue, la gamme tempérée n'est plus un *pis-aller*, mais la *vraie solution* du problème des intervalles musicaux, comme paraît l'avoir admis déjà Sébastien Bach. Elle est d'ailleurs tellement passée dans nos habitudes, que les chanteurs, par exemple, laissés à leur inspiration, tomberont souvent, à leur insu et en quelque sorte malgré eux, sur les intervalles tempérés. N'oublions pas d'ailleurs que la quinte et la quarte tempérées ne diffèrent presque pas des intervalles justes; l'écart n'est vraiment sensible que pour la tierce et pour les intervalles qui en dérivent. Il ne serait donc pas étonnant que la gamme tempérée finît par triompher des autres gammes dans le combat pour la vie, en vertu du principe de sélection, qui veut que les êtres doués des qualités les plus solides l'emportent sur les autres et leur survivent. Je ne veux pas dire que les musiciens dont l'oreille ne pourra pas supporter le tempérament égal soient, eux aussi, destinés à être éliminés et à disparaître, en vertu du même principe de sélection; mais ils sont menacés.

Les expériences de MM. Cornu et Mercadier, d'après lesquelles la vraie gamme *mélodique* serait la gamme de Pythagore, ne sont pas, au fond, en contradiction avec cette théorie, car la gamme de Pythagore ne diffère que très-peu de la gamme tempérée; on peut donc admettre que les nombres trouvés représentent des intervalles tempérés, que les musiciens produisent, malgré eux, par suite d'une *assuétude* inconsciente, où il y a peut-être aussi un phénomène d'hérédité.

Quel est maintenant au juste le rôle de la gamme pythagoricienne, où toutes les notes sont déterminées par une succession de quintes, transportées dans la même octave? Je crois que c'est une simple formule d'approximation, qui fournit des intervalles à peu près égaux, et qui permet d'accorder rapidement, par un procédé expéditif, les instruments à cordes. La possibilité de cette méthode d'approximation repose sur l'existence de la relation à peu près juste : $3^{12} = 2^{19}$, en vertu de laquelle une série de douze quintes conduit à l'octave; il s'ensuit que $\frac{3}{2} = 2^{\frac{7}{12}}$, et les puissances successives de $\frac{3}{2}$ reproduisent à peu près les douze multiples du demi-ton tempéré $2^{\frac{1}{12}}$. Mais ce qui prouve bien qu'il ne s'agit ici que d'une formule d'approximation, c'est que douze quintes ne reproduisent l'octave qu'à un comma près, en d'autres termes, qu'elles donnent une octave fausse $\left(2 \times \frac{74}{73}\right.$ à la place de $\left.2\right)$. On pourrait, d'une manière analogue, diviser l'octave en dix-neuf intervalles égaux au moyen d'une succession de 19 tierces mineures, en vertu de la relation : $6^{19} = 5^{19} . 2^5$, qui est moins fausse que la relation qui sert de base à la gamme de Pythagore (on trouverait ainsi pour l'octave $2 \times \frac{601}{600}$ à la place de 2; l'erreur serait huit fois moindre que dans le cas précédent); mais ce mode de division n'offrirait aucun avantage, et la quinte serait fausse d'un tiers de comma.

Si l'on exprime les intervalles par des logarithmes acoustiques, et qu'on prenne pour moitié le demi-ton tempéré, en d'autres termes, si l'on mesure chaque intervalle par le nombre de demi-tons qu'il contient, la quinte tempérée vaut 7, l'octave 12, et ainsi de suite. Une série de quintes tempérées sera dès lors représentée par les multiples successifs du nombre 7, et, pour les transporter dans la même octave, il suffira d'en retrancher des multiples de 12. Au

contraire, une série de quintes justes serait représentée par les multiples du nombre 7.02. On obtient ainsi les notes de la gamme, avec leurs dièses et leurs bémols :

fa	*do*	*sol*	*ré*	*la*	*mi*	*si*	*fa*♯
— 7	0	7	14	21	28	35	42
5	0	7	2	9	4	11	6

Sept notes consécutives forment toujours une gamme majeure complète. Mais l'on peut aussi obtenir les mêmes notes par une chaîne d'accords parfaits, c'est-à-dire par une succession alternante de tierces majeures et mineures : 4 — 3 — 4 — 3 — .. Alors, trois accords forment toujours une gamme :

fa	*la*	*do*	*mi*	*sol*	*si*	*ré*	*fa*♯	*la*	*do*♯	*mi*
— 7	— 3	0	4	7	11	14	18	21	25	28
5	9	0	4	7	11	2	6	9	1	4

Exprimé dans cette unité de mesure, le comma $\left(\frac{80}{81}\right)$ vaut 0.22, et il est facile de voir que les écarts entre les trois gammes ne dépassent pas cette valeur :

	do	*ré*	*mi*	*fa*	*sol*	*la*	*si*	*do*
Gamme tempérée....	0	2	4	5	7	9	11	12
Gamme pythagor....	0	2.04	4.08	4.98	7.02	9.06	11.10	12.24
Gamme naturelle....	0	2.04	3.86	4.98	7.02	8.84	10.88	12

(La suite de la revue à la prochaine livraison.)

ÉTUDE SUR LE PHYLLOXERA

A Monsieur Ch. Blondeau, *ancien élève de l'École normale supérieure, collaborateur au* Moniteur scientifique *du docteur* Quesneville.

Arles, le 15 septembre 1877.

Monsieur,

Je viens de lire, il y a peu de jours, dans le *Moniteur scientifique* du mois d'août, l'important travail que vous y avez publié, sous ce titre : *Du phylloxera et des moyens propres à neutraliser son action sur les vignes.* Vous vous êtes montré dans cet écrit d'une bienveillance extrême pour le modeste écrivain qui, le premier et dès l'apparition de la maladie de la vigne, avait compris que cet état n'était point un simple malaise, mais bien une affection fort sérieuse et d'une gravité extrême.

C'est, avant tout, pour vous remercier de l'estime que vous affichez pour mes travaux, que je vous adresse cette lettre ; et comme je ne voudrais pas que ce sentiment s'amoindrît en vous, je viens ici vous donner quelques explications sur un reproche, presque bienveillant, il est vrai, mais qui n'en est pas moins un reproche, ainsi formulé dans votre écrit :

« Il est vraiment fâcheux que M. Delorme se soit refusé à reconnaître que le puceron microscopique, qu'il avait eu cependant l'occasion d'observer sur les racines atteintes de la maladie, était la cause du mal qu'il avait été le premier à décrire ». J'ai dit, écrit et souvent répété, depuis la découverte du phylloxera, que l'opinion qui accuse cet insecte d'être la cause première, essentielle et unique de la maladie, n'est pas sans vraisemblance. Toutefois, les essais faits jusqu'ici ne me semblent pas suffisants pour mettre cette affirmation hors de doute.

Je sais bien que des savants du premier ordre sont d'un avis contraire ; je sais bien aussi que pour le public, qui n'aime pas les énigmes sans mot, et qui se complait médiocrement dans le doute, l'insecte est la cause réelle du fléau qui ruine notre agriculture.

Je connaissais l'expérimentation que vous avez relatée dans votre écrit et à laquelle, dites-vous, *il n'y a rien à objecter....* A votre avis, le sujet de l'épreuve, confiné dans les étroites

limites d'un vase, *eût fini par succomber si on eût laissé l'expérience se continuer....* Eh bien ! même après cette épreuve, le doute me semble encore permis.

Dans toute expérimentation ayant pour but de propager sur un individu sain un état maladif transmissible par contagion, par infection ou application d'animalcules suspects, l'auteur doit toujours placer le sujet sur lequel il opère, dans les conditions de sa vie normale, sans aggraver ou amoindrir en rien les chances de transmission de la maladie. Est-ce ainsi qu'a été conduite l'épreuve ci-dessus? Et pourquoi, d'ailleurs, n'a-t-elle pas été poussée jusqu'à conclusion définitive?

Le cep qui a servi à cette épreuve ne pouvait certainement pas, dans un vase ordinaire, trouver les conditions de sa vie habituelle ; il ne pouvait surtout point s'y développer à son aise et y pousser, comme en pleine terre, les innombrables racines auxquelles il doit sa puissante vitalité. Faut-il donc et de toute nécessité faire sur des vignes vivant en pleine terre les essais d'infection artificielle ? Il semble que ce serait là, parmi les voies et moyens à mettre en œuvre, le moins incertain et le plus rationnel pour arriver à la connaissance de la vérité. Mais, dans ce cas, où et en quel lieu opérer? Dans un milieu infecté, les résultats positifs seraient sûrement rapportés à l'action de la cause générale sans l'influence de laquelle la maladie naît et se propage dans le quartier, et dont naturellement les anti-contagionistes ne manqueraient pas de contester le mérite d'une pareille conclusion. Faudrait-il donc instituer ces essais dans un quartier encore indemne? Cette idée a dû certainement germer dans divers esprits; mais on s'est arrêté avec raison devant la grave responsabilité à laquelle on pouvait s'exposer. Ce projet, qui depuis 1868 s'était présenté à ma pensée, me sembla, après mûres réflexions, praticable dans nos parages, avec moins de dangers que partout ailleurs. Aussi reçut-il un commencement d'exécution en mars 1869.

Permettez-moi, Monsieur, de faire ici la relation de faits qui ne seront peut-être pas sans intérêt pour le public, et qui, en outre, vous expliqueront pourquoi j'ai persisté dans le doute jusqu'à ce jour.

Le 9 *mars* 1869, trente pieds de vigne enracinés, âgés de deux ans, appartenant à divers cépages, apportés sur le domaine de Faraman, dans la basse Camargue, territoire d'Arles, y furent transplantés dans le jardin du garde de la propriété. Ce jardin, établi à quelques kilomètres de la Méditerranée, est au centre d'une contrée à pâturages, à bonne distance de tout vignoble. Il est prescrit au garde de ne donner aux jeunes ceps que les soins qu'on donne aux vignes cultivées dans la contrée, soit deux façons à la houe et quelques sarclages dans le cours de la belle saison, mais sans irrigation et sans fumier.

Un mois après, vers le milieu d'avril, deux de ces ceps étaient morts. Quant aux vingt-huit survivants, ils étaient pleins de vie et de santé, et ils n'ont pas cessé de prospérer jusqu'en juin 1872.

13 *juin* 1873. — Lesdits ceps, parvenus à l'âge de cinq ans, soit à l'époque de la vie de l'arbuste où la maladie l'atteint le plus ordinairement, une Commission composée de MM. le marquis de l'Espine, président de la Société d'agriculture de Vaucluse ; H. Marès, secrétaire perpétuel de la Société d'agriculture de l'Hérault ; de Bec, vice-président du Comice agricole d'Aix ; Cler, propriétaire viticulteur, délégué de la Société d'agriculture du Gard, et de Courtois, propriétaire viticulteur à Arles, m'ayant accompagné sur les lieux, pour suivre et contrôler mes opérations, il fut constaté tout d'abord que les pieds de vigne devant servir à l'épreuve, offraient sur leurs organes extérieurs tous les signes de la santé. Quatre d'entre eux, pris çà et là, et désignés par l'assemblée, ayant été fouillés au pied, il est reconnu que leurs racines sont saines et qu'il n'y existe aucune insecte.

L'assemblée décide ensuite que six desdits ceps, formant groupe, seront seuls infectés, et leurs voisins laissés en l'état pour servir de contre-épreuve. Les racines des pieds à infecter, mises successivement à découvert, ayant été reconnues saines et exemptes de tout parasite, j'ai placé, en contact immédiat avec elles, sur chaque pied, six brins de racines, extraits à l'instant même d'un flacon, tous sérieusement détériorés par la maladie, et couverts de phylloxeras, ainsi qu'il est constaté *de visu* par chacun des assistants.

L'opération terminée, les terres ont été remises en place avec soin et précaution. Dans les visites ultérieures, faites pendant la période active de la végétation, tous les pieds infectés ou non infectés n'ont jamais cessé d'afficher sur leurs organes extérieurs tous les signes de la santé.

3 *juillet* 1873. — Vérification des ceps de vigne, artificiellement infectés le 13 juin 1872.

MM. H. Marès, le baron de Serres de Monteil, vice-président de la Société d'agriculture de Vaucluse, et Cler, délégué de la Société d'agriculture du Gard, se rendent avec moi sur le domaine de Faraman. L'assemblée constate tout d'abord que les pieds infectés ou non infectés offrent sur leurs organes extérieurs et au même degré des signes évidents de santé.

Tous les ceps infectés sont successivement visités avec soin, et il est parfaitement avéré pour tous que leurs racines n'offrent aucun signe d'altération, et ce n'est qu'après examen très-minutieux qu'on y découvre quelques rares phlloxeras.

La Commission, étonnée de trouver l'insecte fort rare et les racines en bon état sur des vignes très-consciencieusement infectées treize mois auparavant, crut devoir porter ses investigations snr les racines inférieures, et, dans ce but, elle fit arracher d'abord l'un des ceps infectés, puis un deuxième, et enfin un troisième; et, après les plus minutieuses investigations, il fut bien avéré pour elle que les racines inférieures n'étaient ni plus malades, ni plus couvertes de phylloxeras que les supérieures.

Deux ceps non infectés, sis dans le voisinage des précédents, ayant été à leur tour fouillés au pied, leurs racines sont trouvées saines, et l'insecte y fait entièrement défaut. Dans le courant de l'année, tous les sujets de l'épreuve semblent jouir d'une santé parfaite.

27 *août* 1874. — Nouvelle vérification de la vigne infectée.

MM. Cler, Fabre, secrétaire de la Société d'agriculture de Vaucluse; Rey et Denys, membres de la même Société, m'ont accompagné à Faraman. Il est tout d'abord constaté que tous les ceps de vigne, sans exception, offrent des signes évidents de santé. Quant aux ceps infectés, désormais réduits à trois, dont deux chasselas et un aramon, ils offrent sur leurs organes extérieurs des signes manifestes de bonne santé. Les deux chasselas, visités les premiers, n'offrent sur leurs racines aucune trace d'altération, et, malgré l'examen le plus minutieux, aucun des assistants n'a pu y découvrir un seul insecte. Le troisième cep, un aramon magnifique, l'un des plus beaux sujets du groupe, a également ses racines intactes. Quant au phylloxera, après visite fort attentive, nous en avons trouvé quelques rares individus, vivant là en hôtes fort peu incommodes, soit par leurs ascendants, soit par eux-mêmes depuis vingt-neuf mois.

Deux ceps non infectés, établis à proximité des précédents, sont visités à leur tour. Leurs racines sont en parfait état, et l'insecte y fait complétement défaut.

Jusque là, j'avais gardé moi-même, et j'avais conseillé à mes divers collaborateurs de garder le silence sur notre épreuve; mais, comme déjà il en avait été fait mention dans la presse, il fut arrêté que nous en donnerions connaissance au public, pour le prémunir contre des conclusions trop hâtives et d'ailleurs controuvées, que des esprits impatients et fort mal informés avaient très-imprudemment propagées.

C'est pourquoi je fis à ce propos, en juillet 1875, une communication écrite à l'Académie des sciences, et une communication verbale que je lus dans la séance du 16 juillet de la Société d'agriculture, d'histoire naturelle et des arts utiles de Lyon. Ces deux communications eurent pour objet la relation des faits dont le détail précède.

Dans le cours de 1875, comme précédemment, les ceps infectés ou non infectés, servant à mon épreuve, avaient constamment affiché des signes évidents de bonne santé.

26 *août* 1875. — Troisième vérification annuelle des ceps infectés en juin 1872.

MM. le marquis de l'Espine et Fabrègue Carbonel, vice-président de la Société d'agriculture du Gard, se sont rendus en ma compagnie sur le domaine de Faraman. Il est tout d'abord constaté que tous les ceps, sans exception, offrent sur leurs organes extérieurs des signes évidents de santé. Chacun des trois ceps infectés porte des sarmants vigoureux et de beaux

fruits en parfaite mâturité. Quant à leurs racines, elles sont en bon état, et c'est avec peine que nous trouvons sur elles quelques insectes.

Les racines de dix souches non infectées, placées dans le voisinage immédiat des précédentes, ayant été visitées avec attention, nous n'y trouvons ni signe de maladie ni insectes. M. le marquis de l'Espine, que cette immunité complète étonne étrangement, propose de faire arracher entièrement et avec toutes ses racines, le cep le plus rapproché des pieds contaminés, afin que le système tout entier des organes souterrains puisse être soumis à nos investigations. Le cep désigné, un grenache très-vigoureux dont les menues racines sont enchevêtrés avec les mêmes organes des pieds infectés, ayant été déraciné et arraché, tous les assistants, la loupe à la main, se sont livrés pendant une grosse heure à un examen très-minutieux des racines dudit cep, sans y constater aucun signe de maladie, et sans y découvrir un seul insecte.

9 *août* 1876. — Quatrième vérification annuelle des ceps infectés en juin 1872.

Une excursion à Faraman, soit à une distance de 40 kilomètres d'Arles, dans le mois le plus chaud de l'année, ayant toujours été trouvée assez fatigante par les personnes qui m'y ont successivement accompagné, et considérant d'ailleurs qu'il s'agit de constater des faits patents qui peuvent facilement être contrôlés pendant toute la durée de la belle saison, je me suis décidé cette année à me rendre seul sur les lieux.

Le petit vignoble de Faraman a, comme partout ailleurs, beaucoup souffert du froid successif du 15 avril; mais il a depuis poussé de nouveaux sarmants et quelques fruits, et c'est justement l'un des pieds infectés qui a porté les plus beaux raisins.

Les ceps contaminés, ainsi que leurs voisins les plus rapprochés, ayant été fouillés au pied, leurs racines sont trouvées en bon état, sur les uns et sur les autres. Quant à l'insecte, qui fait absolument défaut sur les racines des pieds non infectés, fort rare sur deux des ceps infectés, est, non pas abondant, mais plus nombreux sur le troisième pied, un aramon plein de vigueur, et affichant d'ailleurs tous les signes d'une excellente santé.

Je dois noter ici que depuis la transplantation dans le jardin de Faraman des ceps mis là pour servir à l'épreuve en cours d'évolution, il ne leur a été donné d'autres soins que deux façons à la houe et quelques sarclarges, au printemps et en été, mais sans irrigation et sans fumure.

28 *août* 1877. — Cinquième vérification annuelle des ceps infectés en juin 1872.

Par les motifs exposés ci-dessus, je me suis de nouveau, cette année, rendu seul sur les lieux.

Tous les sujets, infectés ou non, souffrent également de la sécheresse persistante qui désole la contrée. Toutefois, certains cépages, comme les aramons, les grenaches, les espar-res, résistent mieux et sont assez chargés de fruits, tandis que d'autres n'en portent que quelques grappes; mais les uns et les autres n'en affichent pas moins sur les organes aériens tous les signes de la santé.

Ayant ensuite et successivement visité les racines des deux chasselas infectés, je les trouve saines, et, malgré les plus minutieuses recherches, je n'ai pu y trouver un seul insecte. Le troisième pied infecté, un aramon qui, malgré la sécheresse, a poussé de vigoureux sarmants, et qui est relativement couvert de fruits, a ses racines en bon état, bien que j'y retrouve, comme précédemment, quelques phylloxeras. J'ai ensuite visité les racines de cinq d'entre les ceps non infectés, les plus vigoureux parmi les voisins immédiats des précédents; je n'y ai trouvé aucun signe, aucune trace d'altération. Cependant elles sont habitées par le phylloxera, qui, sans y pulluler, y est à peu près en même nombre que sur l'aramon infecté. Ce fait tout nouveau, qui s'est produit à soixante-cinq mois de date de la période initiale de mon épreuve, n'a de réellement extraordinaire que la prodigieuse durée de sa période d'incubation. Qu'en résultera-t-il? Le temps seul peut le dire, et il le dira sûrement, vu que mon essai reste indéfiniment en cours d'évolution.

Quant aux faits constatés jusqu'ici, ils me semblent justifier le doute. Voilà pourquoi je doute encore.

Je vous demande la permission, Monsieur, de clore ma très-longue lettre par ces derniers renseignements.

On se demandera, sans doute, si le terrain sur lequel a lieu mon épreuve n'est pas de nature à nuire à la bonne venue du parasite. Pour répondre à cette objection, je crois indispensable de faire connaître ici l'analyse physique du terrain sur lequel la petite vigne de Faraman a été plantée et subsiste depuis de huit ans, et cela à peu près sans soin et sans irrigation ni fumure.

L'échantillon analysé avait été pris sur place et en proportions égales, d'abord à la surface du sol, puis à 0.12 centimètres de profondeur, et enfin à 0.24 centimètres, en présence de MM. le marquis de l'Espine et Fabrègue Carbonel, dans le cours de la visite du 26 août 1875. Cet échantillon, que le président de la Société d'agriculture de Vaucluse avait porté à Avignon. fut analysé par un de ses confrères de la Société, M. Rieu.

Perte au feu		11.25
Sable calcaire	13.55	37.05
Sable siliceux	23.50	
Argile	37.05	51.70
Calcaire pulvérulent	13.95	
		100.00

Ces proportions forment un terrain d'excellente qualité sous bien des rapports, mais qu n'a cependant pas le mérite de préserver la vigne des atteintes de la maladie. L'arbuste n'acquiert, en effet, de sérieuses chances d'immunité que si le sol sur lequel il est domicilié contient 50, 60 ou même 70 parties de sable.

Les explications que j'ai cru nécessaire de porter à votre connaissance ont dépassé les dimensions que je voulais leur donner. J'ai cru cependant, Monsieur, devoir les mettre telles quelles sous vos yeux.

Je vous salue avec considération. DELORME.

Vétérinaire et propriétaire agriculteur, président du Comice agricole de l'arrondissement d'Arles.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. HOFMANN.

SUITE. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31; février, p. 198; mars, p. 268; avril, p. 380; mai, p. 459; juin, p. 608; juillet, p. 737; août, p. 869; septembre, p. 883, et octobre, p. 995.

Antimoine.

Par M. le docteur CLÉMENT WINKLER,
Professeur à l'Académie des mines de Freiberg.

Depuis les temps les plus anciens, on connaissait le sulfure d'antimoine, qui se trouve dans la nature, et que l'on employait comme médicament interne et aussi pour teindre les sourcils en noir.

Les premières notions exactes sur l'antimoine et ses composés nous viennent de Basilius Valentinus (XVe siècle). Pendant le temps qui sépare cette époque de la fin du XVIIIe siècle, l'antimoine a joui d'une importance tout à fait extraordinaire dans la médecine, et était préparé par les alchimistes sous toutes les formes imaginables. Aujourd'hui encore, les préparations antimoniales servent dans l'art de guérir; mais la plus grande quantité de l'antimoine que l'on produit est employée à des usages d'une nature différente, notamment à des usages industriels.

L'antimoine est suffisamment répandu dans la nature, mais nulle part il n'est accumulé en grande quantité à la fois. Il se présente rarement à l'état de corps simple; le plus ordinairement on le rencontre sous la forme du sulfure gris d'antimoine, qui est aussi son minerai le plus important, et qui existe le plus souvent en cristaux rayonnés, mais fréquemment aussi en masses feuilletées plus ou moins épaisses, dans les roches primitives et de transition.

On trouve du sulfure d'antimoine en Hongrie (Felsobanya, Nagybanya, Schemnitz, Kremnitz); en Transylvanie (Taplitzka); dans le Banat, en Allemagne (Wolfsberg, sur le Harz, Wolfach, dans le duché de Bade, Schleiz, Westphalie); en Bohême (Milleschau, Pribram); en France (Auvergne); en Espagne (Estramadure); en Algérie, en Corse, en Sibérie, en Amérique, en Australie, dans les Indes orientales, et notamment, en grande quantité, dans l'île de Bornéo (1).

Le sulfure gris d'antimoine est assez fréquemment accompagné de divers autres composés antimoniaux, tels que les oxydes SbO^2, et Sb^2O^3, et autres. Ces minerais sont formés aux dépens même du sulfure; on en trouve de grandes quantités en Afrique, dans la province de Constantine, et dans l'île de Bornéo (2), où ils se présentent sous l'aspect de masses blanches semblables à du feldspath et renfermant jusqu'à 65 pour 100 d'antimoine.

L'éthiops antimonial Sb^2O^5 et le sulfure rouge $Sb^2O^3.2Sb^2S^3$ sont des minerais d'une importance secondaire.

L'antimoine est préparé, en très-grande partie, au moyen du sulfate gris. Par un premier traitement, on sépare, à l'aide de la chaleur, le sulfure de la gangue. Le produit ainsi obtenu (*antimoine cru*) est, par le grillage, transformé en antimoniate d'oxyde d'antimoine que l'on réduit par le charbon, et, dans certain cas, par le charbon et le fer.

La fabrication d'antimoine la plus ancienne, sinon la plus importante aujourd'hui, est celle de la Haute-Hongrie (Rosenau, Liptau, Neusohl, Stephanshutte). Elle y est pratiquée de la manière suivante :

Le minerai trié est ressué dans des pots par tas de 6 kilogrammes. L'antimoine cru que l'on obtient est concassé, moulu et grillé très-fortement, par portions de 150 kilogrammes, dans des fours à moufles. Il reste 82 pour 100 de farine grillée.

A chaque 250 kilogrammes de cette farine, on ajoute 10 pour 100 de poudre de charbon et 3 à 6 pour 100 de sulfate de soude; on fait fondre le mélange, on enlève la scorie du bain métallique et on la remplace par 10 à 12.5 kilogrammes de scorie de miroir (3).

On amène toute la masse à l'état de fusion et on la distribue dans des vases, de manière que sur chaque régule il n'y ait qu'une couche de scorie de 6 millimètres au plus, couche qui se détache pendant le refroidissement et laisse apparaître un beau miroir d'antimoine, si toutefois les impuretés du métal ne dépassent pas 10 pour 100. S'il en est autrement, il faut concasser le régule, le faire fondre une seconde fois avec une quantité convenable d'antimoine cru, le débarrasser de la scorie formée, puis le traiter de nouveau par de la scorie de miroir.

Les résidus du ressuage qui fournit l'antimoine cru peuvent subir le même traitement que ce sulfure, après avoir été préalablement répandus sur des soles inclinées et soumis ensuite à la calcination complète.

D'après des renseignements de source privée, la fabrication d'antimoine est actuellement presque entièrement abandonnée dans le comitat de Gœmœr, et l'on y préfère vendre les minerais bruts pour l'exportation, notamment en Angleterre.

A Gross-Gœllnitz (Zips), on produit encore un peu d'antimoine cru et régulin; mais la méthode que l'on y suit est très-primitive et exige une grande dépense de bois; de sorte que, dans cette localité aussi, cette fabrication est sur le point de cesser et de faire place à l'exportation du minerai.

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIII, p. 152.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIII, p. 152.

(3)

Antimoine cru	30	pour 100.
Poudre de charbon	2	—
Antimoine cru grillé	50	—
Potasse	2	—

Voici comment on procède à Gross-Gœllnitz : On tasse du minerai riche dans des creusets, dont le fond est percé d'un trou, et l'on introduit ces creusets dans d'autres plus grands et qui ne sont pas percés. On entoure ces derniers de piles de bois auxquelles on met le feu. Le sulfure d'antimoine fond, se sépare de sa gangue et s'écoule par gouttes dans les creusets extérieurs, où il se rassemble, sous forme d'antimoine cru. On retire ainsi 40 pour 100 d'antimoine cru d'un minerai qui en contient 60 à 70 pour 100.

A Schleiz (1), où le sulfure d'antimoine existe en filons de 1 à 7 pieds d'épaisseur, dans le schiste micacé, on vend les minerais riches (25,000 kilogrammes); les pauvres (35,000 kilogrammes) sont ressués, afin d'en retirer de l'antimoine cru, ou bien ils sont fondus ensemble avec du minerai riche pour fournir de l'antimoine régulin. Le ressuage et la fusion ont lieu dans le fourneau à reverbère; le raffinage, dans un fourneau à creuset.

En Angleterre, dans les *Enthoven lead Works*, on travaille principalement des minerais de sulfure gris de Bornéo (2). Quant au minerai oxydé, il ne peut qu'être ajouté en faibles proportions au précédent, car il perce les creusets. Si on ne peut l'utiliser comme couleur blanche de badigeon, on le réduit à l'état métallique par un mélange de charbon et de potasse, ou bien de tartre et de soude (3). Les creusets qui servent à cette fusion sont préparés, dans l'usine même, avec de l'argile réfractaire, du graphite et de vieux tessons de brique; il n'est pas nécessaire qu'ils puissent supporter une température élevée, mais il faut qu'ils ne puissent pas être taversés par l'antimoine.

La préparation de l'antimoine se compose de trois opérations :

1° *Fusion brute.* — Le minerai ayant été réduit en morceaux du volume de la moitié d'un œuf, on l'introduit, par charge de 20 kilogrammes, dans un creuset chauffé au rouge sombre; on ajoute une certaine quantité de scorie de la seconde opération, qui, en raison de la potasse qu'elle renferme, favorise la scorification de la gangue; et sur le tout on met 10 kilogrammes de débris de vieilles ferrailles. La quantité de fer à ajouter varie suivant la composition du minerai; dans le cas dont il est question ici, on admet qu'il renferme de 50 a 55 pour 100 Sb. Quand toute la masse est fondue, on y fait pénétrer les morceaux de fer en les enfonçant; le fer se combine alors avec le soufre, et l'antimoine se sépare. Au bout de une heure et demie à deux heures, on vide le creuset dans une forme conique en fer. La masse refroidie se divise, sous le choc du marteau, en deux couches, l'une d'antimoine, l'autre de sulfure de fer. Un ouvrier fond en douze heures 50 à 55 kilogrammes de minerai.

2° *Seconde fusion.* — On concasse les régules et on les trie d'après leur cassure. Les morceaux qui renferment trop de fer sont fondus en mélange avec ceux qui n'en contiennent pas suffisamment. On fait fondre 35 à 40 kilogrammes, additionnés de sel, dans un creuset. L'opération étant achevée au bout de une heure ou une heure et demie, on verse la masse fondue dans des moules sphériques en fer. Après le refroidissement, on enlève avec soin la scorie, on concasse le pain métallique, on assortit de nouveau les morceaux, de manière à obtenir un mélange convenable pour l'affinage.

3° *Affinage.* — On fond, dans un creuset porté au rouge, 30 à 35 kilogrammes d'antimoine qui a subi la seconde fusion, après les avoir additionnés de 0.5 à 1 kilogramme de potasse américaine et de 5 kilogrammes de scorie de la même opération. Lorsque le mélange tout entier est entré en fusion, on l'agite avec un barreau de fer, et, d'après l'aspect de la scorie qui s'y attache, on juge si l'opération est terminée. La scorie doit être brillante et d'un noir intense. On verse alors l'antimoine dans des moules, en ayant soin que sa surface soit recouverte par de la scorie et que le moule n'éprouve aucune secousse, sans quoi les linéaments caractéristiques ne se formeraient pas. Un homme raffine en douze heures de travail 750 à 850 kilogrammes d'antimoine.

(1) Reichardt. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 281; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 185.
(2) *Mining and smelting Magazine*, vol. III, p. 136; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 186.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIII, p. 152.

M. S. Smith (1) recommande de préparer l'antimoine par voie humide. On porte le minerai pulvérisé dans des auges de bois renfermant de l'acide chlorhydrique chaud, et on décompose la solution de chlorure d'antimoine, qui se forme, par le zinc ou le fer. On lave l'antimoine précipité, on le sèche et on le fond sous une couche de charbon.

Purification de l'antimoine cru et régulin. — L'antimoine est livré au commerce, par les usines, sous forme d'antimoine cru ou d'antimoine régulin. Mais ni l'un ni l'autre ne sont purs. Ainsi, d'après A. Lœwe (2), l'antimoine cru de diverse provenance a la composition suivante :

	Rosenau.	Liptau.	Neusohl.
Sulfure d'antimoine	98.330	92.504	96.518
— d'arsenic	0.568	3.403	0.247
— de plomb		.....	3.235 (plomb et fer)
— de fer	1.102	4.093	

L'antimoine de Mazurka renferme :

Cuivre	0.50	pour 100.
Plomb	3.75	—
Fer	2.85	—
Arsenic	....	

celui d'Arangidka :

Cuivre	0.10	pour 100.
Plomb	5.53	—
Fer	0.35	—
Arsenic	0.79	—

D'après E. Reichardt (3), il y a dans le sulfure d'antimoine :

D'Espagne	0.063	pour 100 As^2S^3.
De Rosenau	0.150	—
De Harzegrod	0.235	—
Des Indes-Orientales	0.490	—
De Brandholz	0.185	—
De Schleiz (rayonné)	0.152	—
— (granulé)	0.040	—

J.-L. Kleinschmidt (4) donne les analyses suivantes pour le sulfure d'antimoine obtenu secondairement dans la mise en œuvre des minerais de cuivre gris à Stephaushütte (Haute-Hongrie) :

Antimoine	90.77	87.8	86.0	83.5	83.3	85.5
Soufre	2.00	2.3	2.0	2.5	2.0	2.4
Fer	....	1.0	Trace.	2.0	Trace.	1.6
Cobalt	1.50 (cobalt et nickel)	1.5 (cobalt et nickel)	....	0.7	....	1.5 (cobalt et nickel)
Nickel			1.0	0.8	1.2	
Cuivre	5.73	7.3	11.0	10.5	13.5	9.0

Le régule d'antimoine de Lipto-Saint-Micklas (5) est, d'après Kletzinski (*a*) et Hirzel (*b*) composé de la manière suivante :

	a.	*b.*
Antimoine	93.94	98.27
Cuivre	3.64	0.54
Fer, Cobalt	1.06	0.63
Plomb	0.73	....
Arsenic	0.67	....
Bismuth	....	0.36

(1) Smith. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 153 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 213.
(2) Lœwe. *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 140.
(3) Reichardt. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 281 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 185.
(4) Kleinschmidt. *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 153.
(5) *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 153.

Les méthodes suivantes ont été employées pour purifier le sulfure d'antimoine (1):

Wœhler chauffe au rouge sombre :

Antimoine	1 partie.
Nitrate de soude	1 — 1/4
Carbonate de soude	1/2 —

il épuise avec de l'eau et réduit l'antimoniate de soude par la moitié de son poids de tartre.

Meyer recommande, dans ce but, seulement :

Nitrate de soude	1/4 partie.
Carbonate de soude	1/2 —

Berzélius fait fondre :

Antimoine	2 parties.
Antimoniate d'oxyde d'antimoine	1 —

Muspratt indique de fondre :

Antimoine	4 parties.
Manganèse	1 —

et de refondre, à plusieurs reprises, le régule avec $^1/_{10}$ de potasse.

Wagner propose une seconde fusion avec du chlorure de magnésium hydraté (préparé au moyen de la caïnite, de la cornallite ou de la tachydrite), pour chasser l'arsenic à l'état de chlorure volatil.

On obtient un régule d'antimoine absolument exempt d'arsenic, d'après Bensch, en procédant ainsi : On fond :

Antimoine cru	16 parties.
Sulfure d'antimoine	1 —
Carbonate de soude	2 —

pendant une heure, dans un creuset d'argile; on sépare la scorie en refondant le régule avec 1 $^1/_2$ pour 100 de carbonate de soude. On répète cette fusion avec 1 pour 100 de carbonate de soude. Mais l'antimoine ainsi formé doit être souillé de beaucoup de fer.

Le régule d'antimoine brut, qui, généralement, en outre de l'arsenic, contient encore du cuivre, du plomb, du fer et du soufre, peut être purifié aussi par le procédé suivant :

On le fond avec des matières oxydantes (nitre, anitimoniate d'antimoine) et des sels tels que le carbonate de potasse ou de soude ; de cette manière, les métaux étrangers sont réduits et scorifiés.

On peut aussi, au moyen du sulfure d'antimoine ou du sulfate de soude, transformer les métaux étrangers en sulfures, qui passent dans la scorie.

En ajoutant, pendant la fusion, du sel marin, on transforme les métaux étrangers en chlorures.

Le sulfure d'antimoine, chauffé avec de l'antimoniate d'antimoine, donne lieu à la réaction suivante :

$$Sb^2S^3 + 3SbO^2 = 5Sb + 3SO^2$$

Dans les fabriques d'antimoine de Septèmes et de Bouc, vingt creusets sont placés sur la sole d'un fourneau à reverbère et pourvus chacun de 22 kilogrammes de régule brut et de 6 à 8 kilogrammes d'un mélange formé de sel de Glauber, de carbonate de soude, d'un peu de sel marin et de sulfure d'antimoine grillé. Les creusets sont maintenus au rouge modéré pendant six heures, ce qui exige une consommation de 200 à 250 kilogrammes de charbon de terre.

L'antimoine est ensuite coulé en barres, en blocs ou en hémisphères de 10 à 12 kilogrammes et débarrassé de la scorie après le refroidissement.

Production. — Une grande partie de l'antimoine contenu dans ses minerais n'est pas préparé à l'état pur, mais en combinaison avec des métaux.

---

(1) *Chemical News*, 1868, t. XVIII p. 183 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCI, p. 225.

O. Hausner (1) donne, pour la production d'antimoine, en Europe, pendant l'année 1865, les chiffres suivants :

France (50 kilogrammes)	10,100	centners.
Autriche	6,800	—
Espagne	1,000	—
Prusse	1,200	—
Italie	1,000	—
Thuringe	400	—
Saxe	100	—
	20,600	centners.

20,600 centners = 1,030,000 kilogrammes, dont la valeur est de 680,000 francs.

Petitgand (2) indique ainsi la production d'antimoine dans les divers pays :

Grande-Bretagne (minerai, 950 tonnes; régule, 1010 tonnes)	1,960	tonnes.
France	580	—
Autriche	800	—
Allemagne	665	—
Italie	100	—
Espagne	85	—
	4,170	tonnes.

4,170 tonnes = 4,107,000 kilogrammes.

D'après les communications de C. Stœlzel (3), la production d'antimoine s'est considérablement accrue en Autriche, par suite des carrières découvertes à Milleschau, en Bohême; elle était de 1413 centners en 1867; elle s'est élevée, en 1871, à 4121 centners.

En Hongrie, au contraire, la production est tombée de 8694 centners, antimoine cru et minerai, à 2553 centners. La raison de cette diminution est moins la rareté du minerai que l'incommodité et l'imperfection du mode de préparation (4). Dans le comtat de Gœmœr, on extrait du minerai à Dobschau, Rosenau, Betler et Nadapula. On peut en obtenir mensuellement de 2 à 3,000 centners, mais l'exploitation est si peu active qu'avec un personnel de quinze à vingt hommes, on ne retire que 300 à 400 centners par mois.

On divise ces minerais en trois catégories suivant le volume des fragments; la première contient de 60 à 70 pour 100 Sb. La plus grande partie est vendue, à Poprad, 4 à 6 florins le quintal viennois. Environ 200 kilogrammes sont transformés annuellement en antimoine cru, qui se vend 19 ou 20 florins le quintal.

Usages industriels. — La plus grande quantité d'antimoine est employée à la fabrication d'alliages.

Dans le traitement des minerais de plomb antimonifères, on obtient, comme produit secondaire, un alliage de plomb avec 22 pour 100 d'antimoine, qu'on livre au commerce.

Le métal pour caractères d'imprimerie est également un alliage de plomb et d'antimoine. En Allemagne, il renferme 15 pour 100 Sb. En Angleterre, d'après Varrentrapp (5), la proportion d'antimoine est plus forte et donne aux caractères une plus grande durée, que l'on augmente encore considérablement en ajoutant à l'alliage de l'étain et du cuivre. L'examen de métaux à caractères de fabrication anglaise y a démontré la composition suivante :

Plomb	55.0	61.3	69.2
Antimoine	22.7	18.8	19.5
Étain	22.1	20.2	9.1
Cuivre	....	....	1.7

(1) Hausner. *Statistik von Europa*, 1865, t. II, p. 227; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 213.

(2) Petitgand. *Rapport du Jury international*. Paris, 1868, t. V, p. 681.

(3) Stœlzel. *Berichte der deutschen Central-Commission über die Wiener Weltausstellung*, groupe sect. 3, p. 97.

(4) Communication privée de Dobschan, en date de juin 1874.

(5) Varrentrapp. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXV, p. 38.

En procédant de la manière suivante, on obtient déjà des lettres notablement perfectionnées.

On chauffe très-fortement, dans un creuset :

Étain	2 kilogrammes

sans la poudre de charbon ; on ajoute :

Cuivre en rognures	1 kilogramme
Plomb	5 —

et, lorsque le tout est fortement échauffé :

Antimoine	2 kilogrammes.

De cette composition métallique, on ajoute 1 kilogramme au métal d'imprimerie ordinaire, formé de :

Plomb	25 kilogrammes.
Antimoine	5 —

Les lettres seront d'autant plus nettes qu'elles seront coulées à une plus basse température.

Le *métal anglais* qui, par son aspect, se rapproche plus de l'argent que l'étain, et qui est employé à la confection de cuillères, théières, etc., est composé le plus souvent de :

Étain	90 pour 100.
Antimoine	10 —

quelquefois, il contient aussi un peu de zinc et de cuivre.

La composition de ce métal, ainsi que celle de beaucoup d'autres alliages semblables, est mise en évidence par les analyses suivantes :

	Métal anglais.		Plate pewter.	Ashberry metal.	Métal argentin.
Étain	85.7	81.9	89.3	77.8	85.5
Antimoine	10.4	16.2	7.1	19.4	14.5
Cuivre	1.0	....	1.8	....	....
Zinc	2.9	1.9	...	2.8	....
Bismuth	...	...	1.8	...	....

Le *métal blanc* est employé pour les plaques de chauffe et les cendrières des locomotives ; la proportion d'antimoine y est variable :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Cuivre	7	11	5	8	5	3	6	..	..	..
Étain	82	74	85	80	85	91	82	..	20	42
Plomb	..	..	..	..	..	..	..	84	60	42
Antimoine	11	15	10	12	10	6	12	16	20	16

I. Chemin de fer de Westphalie.
II. — — Magdebourg-Halberstadt.
III. — — Saarbruck.
IV. — — Berg-Mark.
V. Plusieurs lignes (très-recommandé).
VI. Ligne de Magdebourg-Leipsig.
VII. — du Rhin.
VIII. — du Nord.
IX. — de Berlin-Hambourg.
X. — d'Oppeln-Tarnowitz.

L'alliage pour clous de navires est formé de :

Étain	3 parties.
Plomb	2 —
Antimoine	1 —

L'antimoine étant inaltérable à l'air, Dullo (1) conseille de l'employer pour protéger les métaux.

On dissout 64 grammes de beurre d'antimoine dans 1 litre d'esprit de vin, et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la solution devienne limpide. L'objet en cuivre, bien nettoyé, étant placé pendant une demi-heure ou trois-quarts d'heure dans le liquide, s'y recouvre d'une couche d'antimoine. Du fer cuivré peut être traité de la même manière.

En précipitant l'antimoine par le zinc, il se produit une poudre noire, *fer noir*, dont on se sert pour bronzer les statues en platre ou en papier mâché.

Dullo (2) veut produire aussi la même coloration noir sur le zinc. Il conseille, à cet effet, de dissoudre 90 à 96 grammes de chlorure d'antimoine dans 1 litre d'alcool, et d'ajouter 64 à 96 grammes d'acide chlorhydrique. L'objet à bronzer est frotté à plusieurs reprises avec une brosse trempée dans cette solution, après quoi on le lave et on le nettoie avec un linge sec.

C. Poucher (3) décore les objets en laiton de magnifiques couleurs d'émail, en les plongeant dans une solution chaude de

Émétique	1 partie.
Tartre	1 —

dans 30 parties d'eau, à laquelle on a ajouté :

Acide chlorhydrique	3 ou 4 parties.
Antimoine en poudre	3 ou 4 —

L'oxyde d'antimoine est employé, à l'état naturel, comme couleur blanche dans la peinture. Chauffé avec de l'oxyde de plomb au contact de l'air, il se transforme en antimoniate de plomb, qui constitue une couleur à l'huile et à émail très-stable, le jaune de Naples. On l'obtient en chauffant au rouge un mélange de

Émétique	1 partie.
Nitrate de plomb	2 —
Sel marin	4 —

et en dissolvant la masse dans l'eau.

En grillant un mélange à parties égales de sulfure gris et d'oxyde de zinc, on obtient, suivant Stenhouse (4), une couleur à l'huile blanche; celle ci, grillée de nouveau avec son poids d'oxyde de plomb, fournit une couleur jaune, de nuances différentes, suivant les proportions du mélange et le degré de chaleur employé.

L'antimoine pur pulvérisé et la fleur d'antimoine, grillés avec de l'oxyde de zinc, fournissent également la même couleur blanche; le métal pour caractères d'imprimerie, employé en poudre, donne la couleur jaune.

Pour transformer le sulfure d'antimoine en oxyde, Lindner (5) le fait bouillir avec du chlorure de fer et de l'acide chlorhydrique; le soufre est précipité, et il se forme du chlorure de fer et du chlorure d'antimoine. Après filtration, on précipite la solution par l'eau, et l'on transforme en oxyde d'antimoine la poudre d'algaroth obtenue, en la faisant digérer avec une solution de carbonate de soude.

On peut, au moyen de l'oxyde d'antimoine, transformer l'iode en iodure de calcium; pour cela, on délaye l'oxyde dans un lait de chaux, et on introduit de l'iode dans le liquide aussi longtemps qu'il peut s'y dissoudre.

L'*acide antimonique* a été essayé comme succédané de l'acide arsénique dans la fabrication des couleurs d'aniline.

---

(1) Dullo. *Deutsche illustrirte Gewerbezeitung*, 1865, n° 2 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 78 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 211.

(1) Dullo. *Deutsche illustrite Gewerbezeitung*, 1864, p. 478 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXV, p. 85 et 313.

(2) Poucher. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCV, p. 375 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 131.

(4) Stenhouse. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIII, p. 123.

(5) Lindner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIII, p. 158.

Pour préparer cet acide en grand, on met en contact, d'après C. Silberg (1), de l'antimoine finement pulvérisé avec de l'acide nitrique fumant; on emploie pour cette opération des terrines en grés que, pour les empêcher de se briser, l'on scelle avec du ciment dans des vases de fonte de la même forme. Les vapeurs rutilantes qui se forment sont dirigées dans des chambres de plomb. Dans chaque terrine, préalablement échauffée, on met 3 kilogrammes d'antimoine, et on verse dessus, petit à petit, de l'acide nitrique jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Il faut employer pour cela 14.5 kilogrammes d'acide fumant de 1.44 de densité. L'oxydation dure trente à quarante-cinq minutes; il est nécessaire d'agiter le liquide pendant tout ce temps, et encore pendant une demi-heure après.

L'acide antimonique obtenu est calciné légèrement par quantités de 50 kilogrammes, dans des cornues de fer, jusqu'à ce que toute trace d'acide nitrique et d'eau ait disparu. Le produit est une belle poudre jaune qui, avant d'être encore complétement refroidie, entre dans la fabrication du rouge d'aniline.

Les composés de l'antimoine ont été de tout temps et sont encore aujourd'hui employés en médecine; l'émétique, en particulier, est un vomitif très-usité.

Le sulfure d'antimoine, à l'état d'antimoine cru, entre dans les préparations de l'artificier; on en fait aussi certaines compositions fulminantes, par exemple, pour les capsules d'amorce des fusils à aiguille, pour les allumettes suédoises, etc.

Le sulfure préparé par voie humide sert, depuis ces derniers temps, à vulcaniser le caoutchouc, auquel il communique en même temps une couleur rouge foncé.

Le produit appelé *cinabre d'antimoine* sert comme couleur à l'huile et à l'eau. R. Wagner (2) lui donne pour formule $2\,Sb^2S^3, Sb^2O^3$, en se fondant sur les résultats d'une analyse; A. Kermann (3), au contraire, le considère comme du sulfure d'antimoine pur Sb^2S^3.

D'ailleurs, d'après une observation faite par Wagner lui-même (4), ce corps, bien lavé et séché, peut se changer en une poudre noire, s'il est conservé pendant longtemps dans des vases clos.

Le chlorure d'antimoine est un caustique énergique employé en médecine. La solution, traitée par le ferrocyanure de potassium, donne un précipité bleu que R. Ballyer (5) a recommandé d'employer comme couleur. Ce précipité est, d'après Kraus (6), une combinaison de ferrocyanagène semblable au bleu de Prusse, qui ne renferme point d'antimoine et qui peut être produite aussi avec du bichlorure de mercure.

Le commerce d'antimoine a été singulièrement languissant de 1862 à 1865, parce que les fonderies de caractères ont peu travaillé, et que dans les imprimeries le renouvellement des caractères était fort restreint. En 1866, la consommation d'antimoine augmenta, mais les prix étaient restés médiocres à cause de la dépréciation des valeurs autrichiennes. En 1867 cependant, le commerce d'antimoine se relève; en 1869 et 1870, il y eut une hausse considérable des prix, parce que les minerais de Bornéo n'étaient pas arrivés, et que les usines hongroises ne purent suffire à la consommation. Celle-ci avait augmenté par suite de l'application du sulfure d'antimoine à la vulcanisation du caoutchouc et de l'emploi de l'acide antimonique pour produire le jaune (7) et le rouge (8) d'aniline.

En 1871, d'abondants arrivages de Bornéo firent rétrograder un peu les prix. D'après Stœlzel (9), le régule d'antimoine se vendait à Milleschau (Bohême), en 1873, 110 fr. 50 c.; l'antimoine cru, 60 francs les 50 kilogrammes.

---

(1) Sieberg. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXI, p. 366; *Bulletin de la Société chimique*, 1864, t. I^er^, p. 136.

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 235.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 330.

(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 330.

(5) Bœttger. *Polytechnisches Notizblatt*, 1872, n° 7; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 160.

(6) Kraus. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 28.

(7) Schiff. *Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate*, p. 112; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 157; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 599.

(8) Sieberg. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXI, p. 366; *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 534.

(9) Stœlzel. *Berichte der deutschen Central-Commission über die Wiener Weltausstellung*, groupe I, ect. 3, p. 93.

Arsenic.

Par M. le docteur Clément Winkler.
Professeur à l'Académie royale des mines, à Freiberg.

L'arsenic, et notamment ses combinaisons avec le soufre et l'oxygène, sont connus depuis longtemps; cependant l'étude rigoureuse de ces corps, du moins dans ce qu'elle a de fondamental, ne date que du siècle dernier.

On avait toujours indiqué, comme une particularité caractéristique de l'arsenic, sa propriété de passer directement de l'état solide à l'état gazeux, et, par conséquent, de ne pouvoir exister à l'état liquide, c'est-à-dire de n'être pas fusible. J.-W. Mallet (1) a démontré qu'il n'en est pas ainsi, et que l'arsenic peut être fondu en le chauffant sous une forte pression.

Son point de fusion est situé entre celui de l'antimoine et celui de l'argent.

L'arsenic pur est d'un gris d'acier et d'un vif éclat métallique; sa densité est 5.709; sous l'action du marteau, il se laisse d'abord étendre, puis il se brise.

L'arsenic et tous ses composés sont vénéneux, et ont dû par conséquent servir autrefois à perpétrer de nombreux crimes.

Pour déceler l'arsenic, dans les cas d'empoisonnement, Buchner (2) recommande, comme un bon moyen, la dialyse, qui avait déjà été proposée à cet effet par Graham.

L'arsenic est très-répandu dans la nature; il existe à l'état natif et en combinaison avec du soufre (*réalgar*, *orpiment*); mais le plus fréquemment on le trouve à l'état d'arséniures ou de sulfoarséniures métalliques. Ces arséniures constituent les minerais d'arsenic proprement dit; c'est principalement la pyrite arsenicale, $Fe^2As^2S^2$, qui est exploitée pour la préparation de l'arsenic et de ses composés; on emploie aussi dans le même but, mais moins souvent, les arséniures de cobalt et de nickel. On rencontre aussi très-fréquemment dans le sol, mais en faible quantité, des sels d'arsenic; ils se trouvent le plus ordinairement dans le voisinage des arséniures métalliques; ils existent aussi dans beaucoup de minerais de fer carbonaté, dans certaines sources d'eaux minérales, etc.

Préparation. — La fabrication de l'arsenic métallique est peu considérable.

On chauffe ordinairement de la pyrite arsenicale dans des tuyaux de fer, installés sur deux rangs, dans un four à galèris; au devant du four sont des caisses de fer-blanc, dans lesquelles l'arsenic, sublimé sous l'action de la chaleur, vient se condenser. Dans les usines de Freiberg, la teneur des minerais traités est en moyenne de 35 pour 100 d'arsenic (3).

Acide arsénieux, As^2O^3. — On l'obtient par le grillage des minerais arsenicaux. C'est le composé d'arsenic le plus important au point de vue industriel. On le condense dans de longs canaux ou tours. L'acide ainsi formé est anhydre et cristallisé; on le désigne sous le nom de *farine d'arsenic*.

Dans les usines de Freiberg, on obtient maintenant de très-grandes quantités d'acide arsénieux à l'état de produit secondaire résultant de diverses fabrications.

Des quantités assez considérables de cet acide sont préparées directement avec des minerais d'arsenic qui renferment du plomb, et qui, pour cette raison, ne peuvent être utilisés à la fabrication du réalagar et de l'arsenic noir; mais on emploie principalement pour cette préparation les poussiers arsenicaux qui se produisent dans les fourneaux de Kiln et semblables, et qui renferment 75 pour 100 d'acide arsénieux. Les poussiers des fourneaux de fusion sont trop pauvres en arsenic; on les fait resservir dans la fusion; il en est de même des poussiers des fourneaux de grillage que l'on recueille dans les canaux, dans les parties les plus voisines du four; ces poussiers, également pauvres en acide arsénieux, sont, au contraire, assez riches en acide arsénique.

---

(1) Mallet. *American Chemist*, décembre 1872, p. 232; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 575; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 211.

(2) Buchner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVI, p. 413.

(3) Kast et Braüning. *Zeitschr. f. d. Berg-Hütten und Salinenwesen in Preuss. Staate*, 1870, t. XVII p. 188-190; *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1871, p. 245; *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 195.

Quel que soit d'ailleurs leur état de division, les minerais arsenicaux sont portés dans un fourneau chauffé par un feu de gaz de coke, et dont la sole, mesurant 4 mètres de longueur sur $2^m.8$ de largeur, peut recevoir 900 kilogrammes de matériaux. On charge le fourneau quatre fois par jour.

L'acide arsénieux qui se sublime est très-blanc à cause du chauffage au gaz; il se rend dans des canaux de 225 mètres de largeur où il se condense.

Ce produit, la farine d'arsenic, est en partie livré au commerce dans cet état, et en partie il est transformé en *acide vitreux*. Ce corps est l'acide arsénieux amorphe.

On le prépare en sublimant la farine d'arsenic dans des chaudières en fer à une température que l'on maintient suffisamment élevée. Dans cette opération cependant il se forme aussi inévitablement une certaine quantité d'acide cristallisé. Les chaudières doivent être en fonte, renfermant aussi peu de graphite que possible, car le graphite réduit partiellement l'acide vitreux, ce qui lui communique une coloration foncée (1).

L'acide amorphe a une densité plus grande, et, réduit en poudre, il est, par cette raison, préféré à l'acide cristallisé. L'acide vitreux se présente sous la forme de fragments incolores ou jaunâtres, presque transparents; exposé à l'air, il devient de plus en plus opaque et finit par prendre l'aspect de la porcelaine; en même temps, d'amorphe qu'il était, il passe à l'état cristallisé.

La différence entre les deux variétés de l'acide arsénieux consiste, d'après L.-A. Buchner (2), dans leur inégale solubilité dans l'eau.

Abandonnés, pendant une journée, au contact de l'eau, à 15 degrés, les deux acides s'y dissolvent dans les rapports suivants :

1 partie d'acide	cristallisé	se dissout dans	355	parties d'eau.
1 —	amorphe	—	108	—

En saturant de ces corps l'eau à la température de l'ébullition, et abandonnant les solutions au repos, pendant vingt-quatre heures, à une température de 15 degrés, on trouve respectivement :

1 partie d'acide arsénieux	cristallisé	sur	46	parties d'eau.
1 — —	amorphe	—	30	—

Abandonné dans des solutions aqueuses qui, en même temps, renferment des matières colorantes organiques, l'acide arsénieux peut, d'après Scheurer-Kestner (3), retirer ces matières au liquide et se séparer en cristaux colorés.

Ainsi, dans une solution renfermant une matière empyreumatique brune, les cristaux qui se forment sont bruns; dans une décoction de brésil, ils sont rouges; dans une solution de curcuma, jaunes; dans les solutions d'acide indigo-sulfurique, bleus; dans tous les cas, les eaux-mères sont devenues incolores.

Si, à côté de l'acide arsénieux, il y a en dissolution des sels qui cristallisent en même temps que lui, les cristaux de ces sels sont incolores.

L'acide arsénieux peut former une combinaison avec l'acide sulfurique anhydre; c'est une observation qui a été faite par F. Reich (4). Cette combinaison a été trouvée, en beaux cristaux, dans un tuyau de grillage des usines de Mulden, à Freiberg. Elle était composée de :

SO^3	27.81 pour 100.
As^2O^3	72.13 —

l'eau la décomposait instantanément; l'acide sulfurique se dissolvait et l'acide arsénieux se séparait à l'état anhydre.

(1) Comparer Kast et Braüning. *Zeitschr. f. Berg-Hütten und Salinenwesen in Preuss. Staate*, 1870, t. XVIII, p. 188-190; *Berg-und-Hüttenmænnische Zeitung*, 1871, p. 245; *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 195.

(2) Buchner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXI, p. 248.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 331.

(4) Reich. *Journal für praktische Chemie*, 1863, p. 176.

Acide arsénique, H^3AsO^4. — Jusqu'à présent, on préparait cet acide en chauffant l'acide arsénieux avec de l'acide nitrique, ou mieux avec de l'eau régale. Pour le fabriquer sur une grande échelle, Girardin (1) conseille maintenant de dissoudre, à la température de l'ébullition, l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique et de faire passer du chlore gazeux dans le liquide jusqu'à ce qu'un échantillon de bichromate de potasse neutralisé ne se colore plus en vert; on chasse alors l'acide chlorhydrique par la distillation, et on obtient, comme résidu, de l'acide arsénique.

On peut encore préparer l'acide arsénique en calcinant l'arsénite de baryum au contact de l'air et en décomposant l'arséniate formé par une quantité correspondante d'acide sulfurique.

D'une manière analogue, la double décomposition entre l'arséniate de baryum et le sulfate de potassium ou de sodium donnerait peut-être les arséniates solubles qui sont d'une si grande application dans l'industrie.

On prépare actuellement un arséniate de potassium $\left.\begin{matrix}KH^2\\AsO\end{matrix}\right\}O^3$ (dihydroarséniate de potassium), en calcinant un mélange de parties égales d'acide arsénieux et de nitrate de potassium dans des cylindres de fonte, en épuisant la masse calcinée par l'eau et en évaporant la liqueur.

Ce sel se présente dans le commerce sous la forme de croûtes cristallines; il est désigné communément sous le nom d'*arséniate acide de potassium.*

D'après Girardin (2), ce produit renferme souvent de l'acide arsénieux, dont l'action réductrice peut être nuisible dans l'impression des tissus.

C'est un procédé analogue qui, jusqu'à présent, a servi à la préparation de l'arséniate de sodium $\left.\begin{matrix}NaH^2\\AsO\end{matrix}\right\}O^3$ (dihydroarséniate de sodium).

On faisait fondre de l'acide arsénieux avec du nitrate de sodium et de l'hydroxyde de sodium; mais on ne pouvait, dans cette opération, éviter la volatilisation d'une certaine partie d'acide arsénieux.

Pour remédier à cet inconvénient, Higgins (3) a indiqué de dissoudre d'abord l'acide arsénieux dans une lessive sodique, d'ajouter à la solution la quantité nécessaire de nitrate de sodium et de calciner le tout dans un fourneau à réverbère; de cette manière, les gaz qui s'échappent par la cheminée n'entraînent point d'arsenic.

En mélangeant la solution de ce sel avec du carbonate de sodium, on obtient des cristaux d'*arséniate acide de sodium saturés* $\left.\begin{matrix}Na^2H\\AsO\end{matrix}\right\}O^3 + 12H^2O$ (4).

Le même sel se forme aussi en grande quantité, quand on calcine les minerais de nickel arsenifère, pour obtenir un oxyde de nickel propre à la préparation du nickel métallique; en dissolvant la matière calcinée et en évaporant le liquide jusqu'à cristallisation, on peut séparer l'arséniate à l'état très-pur.

Depuis que de grandes quantités d'acide arsénique sont employées dans la fabrication des couleurs d'aniline, celle-ci donne lieu à ce qu'on appelle les *résidus arsenicaux* de cette fabrication; ces résidus, il est désirable de pouvoir les transformer d'une manière convenable, d'abord parce qu'ils sont vénéneux, et ensuite parce qu'on pourrait restituer à l'industrie, sous une forme plus utile, l'arsenic qu'ils contiennent.

Pénétrée de l'importance de la question, la Société d'encouragement de Berlin, en 1869, en a mis au concours la solution; le prix offert consistait en une médaille d'or et 2000 thalers.

---

(1) Girardin. *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1865, p. 36; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 47 et 407; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 397.

(2) Girardin. *Moniteur scientifique*, 1865, p. 521; *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1865, p. 36; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 396.

(3) Higgins. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIV, p. 323; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 396.

(4) Wagner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 134.

Antérieurement à cette époque, divers projets avaient déjà été mis en avant; les plus importantes parmi les méthodes recommandées étaient les suivantes :

P. Bolley (1) indique de distiller les résidus avec l'acide chlorhydrique concentré ou avec un mélange de sel marin et d'acide sulfurique; l'arsenic se volatiliserait sous forme de chlorure. En étendant ce chlorure avec de l'eau, on obtiendrait de l'acide arsénieux.

Suivant Randu et Comp. (2), on calcine les résidus dans un fourneau à coke; l'arsenic se volatilise, et, en brûlant, se transforme en acide arsénieux qui peut être condensé dans des tuyaux.

Stopp (3) traite les résidus par l'acide chlorhydrique; il sature la solution avec de la soude et précipite ensuite par la chaux. Le précipité qui s'est produit est chauffé avec de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique; il se forme du sulfate de chaux qui se dépose et de l'acide arsénieux qui reste en dissolution.

Tabourin et Lemaire (4) proposent de traiter les résidus en question par la chaux et de calciner le précipité desséché avec du charbon. Comme dans le procédé Randu, de l'arsenic se volatilise et se change en acide arsénieux qui se condense dans des canaux.

Il existe des *sulfures d'arsenic* naturels; tels sont le *réalgar* et l'*orpiment*; mais on en prépare aussi artificiellement. Les sulfures d'arsenic artificiels ne sont jamais purs; souvent même ils ne sont autre chose que de l'acide arsénieux coloré par un peu de sulfure.

D'après Kast et Bræuning (5), le réalgar, As^2S^2, est préparé dans les usines de Freiberg, au moyen de minerais formés d'arséniure et de sulfure de fer. Ces minerais sont triés, et la partie dont la teneur est de :

As...................	15 pour 100.
S....................	28 —

est sublimée dans des fours à douze tuyaux. Chaque tuyau peut contenir 30 kilogrammes de minerai et est chargé toutes les douze heures.

Le résidu de la sublimation renferme encore environ :

Arsenic............	0.5 pour 100.
Soufre....... 23 à	24 —

on le grille dans des fours appropriés, puis on le soumet à la fusion.

Quant au sublimé lui-même, on le purifie en le refondant avec du soufre; on essaie la couleur du produit au moyen d'un échantillon pris avec un morceau de bois; puis on le détache du vase, et on le met dans des boîtes de fer-blanc, hermétiquement fermées, où il se refroidit.

Ce produit contient environ 75 pour 100 d'arsenic et 20 pour 100 de soufre.

Dans le réalgar artificiel de Reichenstein, en Silésie, la proportion de soufre, d'après Buchner (6), s'élève à 34.97 et 36.57 pour 100, ce qui, comparé au sulfure d'arsenic pur (As^2S^2), constitue un excès de 5.07 à 6.63 pour 100 de soufre.

L'*orpiment*, As^2S^3, se forme, dans les fabriques d'acide sulfurique, lorsqu'on purifie d'arsenic l'acide sortant des chambres, en le traitant par l'hydrogène sulfuré.

Dans les usines de Freiberg, on transformait autrefois l'orpiment en réalgar, après l'avoir lavé, séché et fondu, sous une pression de gaz, dans des cornues de fer bien bouchées.

Actuellement, on le calcine et on obtient de l'acide arsénieux et de l'acide sulfureux.

Le produit arsenical jaune, que l'on prépare à Freiberg et en Silésie, n'est pas du véri-

---

(1) Bolley. *Schweizer Polytechnisches Zeitschrift*, 1863, p. 28 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVIII, p. 51 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 600.

(2) Randu. *Bulletin de la Société chimique*, 1866, t. VI,, p. 254 ; *Dingler's Polytechniches Journal*, t. CLXXXIV, p. 145 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 581.

(3) Stopp. *Idem.*

(4) Tabourin et Lemaire. *Idem.*

(5) Kast et Braüning. *Zeitschrift f. d. Berg-Hütten und Salinenwesen in Preuss. Staate*, 1870, t. XVIII, p. 188 et 190 ; *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 195.

(6) Buchner. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1871, p. 308.

table orpiment, et n'est même pas désigné sous ce nom dans le commerce, où il est connu sous la dénomination de *verre jaune* ou *sulfure jaune*. On l'obtient en faisant sublimer ensemble de l'acide arsénieux et 2 pour 100 de soufre; le soufre se dépose sur le fond de la chaudière de sublimation, tandis que l'acide se fixe au-dessus de lui.

La proportion de soufre du sulfure jaune n'est pas beaucoup supérieure à 1 pour 100. M. Buchner (1) a trouvé dans un tel sulfure, qui était très-transparent et rayé, 2.50 pour 100 de soufre (6.40 pour 100, As^2S^3); dans un sulfure jaune de Silésie, deux fois raffiné et d'une coloration intense et homogène, il a trouvé 4.50 pour 100 de soufre (2.68 pour 100, As^2S^3); dans un autre de la même provenance, mais moins fortement coloré, 1.34 pour 100 de soufre (3.43 pour 100, As^2S^3). On peut eonstater, en outre, que tout le soufre n'y est pas chimiquement combiné, car une petite quantité en est abandonnée lorsqu'on digère ce sulfure avec l'ammoniaque.

Le verre d'arsenic jaune renferme donc, d'après cela, de 93 à 97 pour 100 d'acide arsénieux, ce qui est important au point de vue toxicologique.

D'après A. Gélis, le réalgar et l'orpiment du commerce doivent être considérés comme des mélanges variables de bi, tri et pentasulfure d'arsenic.

La production d'arsenic a, d'après Hausner (2), atteint en Europe, en 1865, les chiffres suivants :

Prusse	4,900	quintaux.
Saxe	4,800	—
Autriche	1,000	—
Espagne	800	—
	11,500	quintaux.

11,500 quintaux = 575,000 kilogrammes, dont la valeur est de 190,000 francs.

Pour l'année 1866, Petitgand donne les chiffres suivants :

Angleterre	1,116	tonnes.
Autriche	125	—
Prusse	1,225	—
Saxe	140	—
	2,606	tonnes.

2,606 tonnes = 2,606,000 kilogrammes.

Les usines de Freiberg ont fabriqué, en 1872, 790,127 kilogrammes de produits arsenicaux, dont environ :

Farine d'arsenic	390,000	kilogrammes.
Acide vitreux blanc	260,000	—
Verre d'arsenic rouge	80,000	—
Verre d'arsenic jaune	60,000	—

Les fabriques dans les monts des Mines ont, en outre, fourni 100,000 kilogrammes de farine d'arsenic.

D'après A. Gélis (3), il a été produit en France, en 1872, 100,000 kilogrammes de réalgar et d'orpiment artificiels.

Usages industriels. — Les applications de l'arsenic métallique sont peu nombreuses; la principale est la préparation du plomb arsénié pour la fabrication du *petit plomb*.

L'acide arsénieux, au contraire, est d'un emploi très-fréquent. Il sert à décolorer le verre, à préparer le nickel et le cobalt, à fabriquer des couleurs vertes de cuivre, parmi lesquelles il faut noter surtout le vert de Schweinfurt.

Dans cette dernière couleur, on peut, d'après P.-S. Abraham (4), remplacer l'acide acétique

(1) Buchner. *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1871, p. 308.

(2) Hausner. *Statistik von Europa*, 1865, t. II, p. 227; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 213.

(1) A. Gélis. *Comptes-rendus*, t. LXXVI, p. 1205.

(1) Abraham. *Chemical News*, 1870, n° 550, p. 265; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 187; *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 238.

qu'elle renferme par les homologues de cet acide : acides formique, butyrique et valérianique.

L'arsenic de l'air, dans les chambres dont les tentures sont peintes au vert d'arsenic, ne provient pas uniquement, d'après H. Fleck (1), de l'action mécanique du plumeau, mais aussi de la formation d'un arséniure d'hydrogène.

Aujourd'hui, la plus grande partie de l'acide arsénieux qui se fabrique est transformée en acide arsénique. C'est que, depuis la découverte des couleurs d'aniline, il se fait de cet acide une consommation très-considérable, à tel point que, d'après Wagner, certaines fabriques de couleurs d'aniline emploient plus de 100,000 kilogrammes d'acide arsénique par an (2).

L'acide arsénique est, en outre, employé dans l'impression des tissus comme succédané de l'acide tartrique. Mais, dans cette industrie, ainsi que dans la teinture en général, ce sont surtout les arséniates qui servent comme *réservages* et comme *enlevages;* tels sont, par exemple, les arséniates acides de soude et de potasse. Ce dernier sel sert aussi à préparer le *papier d'arsenic* employé pour tuer les mouches.

Le *réalgar* est employé principalement dans la construction des navires et dans le tannage, où il sert à l'épilage des peaux. La pyrotechnie s'en sert pour produire des feux blancs. L'*orpiment* sert aux mêmes usages; il est employé de plus à réduire l'indigo.

Le commerce des produits arsenicaux, dans les dix dernières années, a été passablement agité. Les progrès de la fabrication des couleurs d'aniline provoquèrent d'abord une hausse considérable des prix; mais bientôt la production augmenta et les prix baissèrent de nouveau. En Allemagne, ce furent tout d'abord les usines de Freiberg qui, par la beauté de leurs produits, conquirent le marché.

La fabrication de ces produits était également florissante en Angleterre, ce qui avait permis de satisfaire à la consommaton de la France.

	ARSENIC MÉTALLIQUE	FARINE D'ARSENIC BLANC	SULFURE JAUNE	SULFURE ROUGE
	Marcs (3).	Marcs.	Marcs.	Marcs.
1862	....	16.5	24.0	38.0
1863	....	12.5	22.0	38.0
1864	....	10.5	22.0	37.5
1865	44.0	10.0	20.0	36.0
1866	40.5	10.0	17.0	33.0
1867	45.0	7.5	16.5	26.5
1868	40.0	7.0	16.0	22.0
1869	39.0	7.0	16.0	25.0
1870	34.5	6 5	15.5	24.0
1871	32.0	8.5	16.6	23.5
1872	37.5	12.0	17.5	26.0
1873	39.5	12.5	20.0	24.5

L'importation d'arsenic blanc d'Angleterre en France est indiquée par Gehe et Comp. (4), à Dresde, par les nombres suivants :

1866	995,633	kilogrammes.
1867	894,324	—
1868	1,133,030	—
1870	1,320,000	—

(1) Fleck. *Zeitschrift für Biologie*, 1873, t. VIII, p. 444; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVII, p. 146; *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 748.

(2) Wagner. *Chemische Technologie*, 9e édit., t. Ier, p. 92.

(3) 1 marc = 1 fr. 25 c.

(4) Gehe et Comp. *Droguenberichte.*

Le sulfure rouge, au contraire, dont la consommation est également considérable dans les établissements français, a été fourni par l'Allemagne :

1866	166,083 kilogrammes.
1867	178,178 —
1870	150,000 —

Les oscillations des prix des divers composés arsenicaux, pendant ces dernières années, peuvent être exprimées par les chiffres indiqués dans le tableau ci-dessus, p. 1204.

Nous en donnons le prix moyen par 50 kilogrammes.

La tendance à l'élévation des prix continue à se maintenir.

Ajoutons que, dans les prix de ce tableau, on a compris les emballages, ce qui, cependant, ne saurait causer de différence notable, vu que tous les produits arsenicaux doivent être expédiés dans des tonneaux doubles.

Argent.

Par C. Rammelsberg.
Professeur de chimie à l'Université de Berlin.

Argent pur. — Les travaux de Stas sur le poids atomique des corps simples témoignent de la difficulté qu'on rencontre lorsqu'il s'agit d'obtenir les matières à l'état chimiquement pur. Personne avant ce chimiste n'avait apporté autant de soins laborieux à éviter les erreurs pouvant résulter de l'état imparfaitement pur de la substance; aussi ses expériences ont-elles, indépendamment du but spécial qu'elles poursuivent, un grand intérêt pour le chimiste au point de vue général.

Comme particulièrement remarquables sous ce rapport, on peut, parmi les travaux de Stas, citer ses communications sur la préparation de l'argent pur (1).

Voici la méthode qu'il recommande comme la meilleure :

On dissout de l'argent monnayé dans l'acide nitrique étendu, on évapore à siccité et on fait fondre la masse saline (pendant cette opération du nitrate de platine se décompose); on dissout la matière dans de l'eau ammoniacale, on filtre, on clarifie et on étend le liquide d'une quantité d'eau égale à cinquante fois le poids de l'argent qu'il renferme. Après cela on recherche combien de ce liquide est décoloré par une quantité déterminée d'une solution bouillante de sulfate d'ammoniaque. On effectue le mélange avec cette solution, et on laisse reposer dans un vase clos hermétiquement. Le tiers de l'argent se précipite alors à l'état cristallisé. La solution bleue décantée devient incolore entre 60 et 70 degrés. L'argent précipité, après avoir été lavé et digéré avec de l'ammoniaque, peut être fondu avec 5 pour 100 de borate et un peu de nitrate de sodium, et coulé en barres.

Stas est parvenu à le volatiliser complétement dans un creuset de marbre calciné, au moyen du chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène; il a même pu le distiller en employant un procédé analogue.

Stas a publié aussi des expériences fort intéressantes sur le dosage volumétrique de l'argent.

Argent cassant. — On sait qu'en 1868 on a trouvé dans le sol, à Hildesheim, des vases antiques d'argent. Comme toujours en pareil cas, le métal avait subi des modifications profondes sur lesquelles nous trouvons des renseignements détaillés dans un travail publié par Schertel (2). L'argent montrait une structure granuleuse et était extrêmement cassant. Sur la surface extérieure, il s'était formé un chlorure d'argent différent de celui qui se produit le plus souvent, et que Schertel considère comme Ag^2Cl; il formait une couche mince, presque noire et adhérente à l'argent. En outre de ce composé, on apercevait aussi, en petite quantité, une poudre noire constituée principalement par de l'or. L'argent, qui formait la masse

(1) *Recherches sur les lois des proportions chimiques.*

(2) Schertel. *Journal für praktische Chemie*, [2], t. III, p. 317.

du vase, contenait quelques centièmes d'or et de cuivre. Ce dernier métal y était primitivement en plus grande quantité, mais il s'est transformé en bichlorure, qui paraît être la cause de la formation du sous-chlorure d'argent.

L'auteur a constaté lui-même que si l'on fait séjourner pendant un certain temps des pièces de monnaie d'argent dans une solution de sel marin, elles perdent beaucoup de cuivre, et qu'il en résulte une diminution de cohésion entre les molécules de l'argent qui devient cassant.

Les mêmes phénomènes ont été observés par Church (1) sur de vieux vases d'argent trouvés dans des tombeaux de l'île de Chypre.

Sels haloïdes d'argent. — Le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent, qui aujourd'hui jouent un grand rôle dans la photographie, ont été, dans ces derniers temps, étudiés à nouveau et d'une manière plus rigoureuse.

Au cours de ses travaux sur les poids atomiques, Stas (2) a recueilli diverses observations sur le chlorure d'argent qui, selon lui, affecte quatre états : l'état gélatineux, l'état caséo-floconneux, l'état pulvérulent et l'état cristallin granuleux ou écailleux, s'il a été fondu. Sous cette dernière forme, le chlorure est complétement insoluble dans l'eau ; à l'état écailleux, il est soluble à un très-faible degré. Il est entièrement précipité de sa solution par les sels d'argent aussi bien que par l'acide chlorhydrique.

Relativement aux phénomènes chimiques résultant de l'action de la lumière sur les sels haloïdes d'argent, M. Vogel (3) a établi les points suivants :

Sous l'influence de la lumière le protochlorure d'argent est transformé partiellement en sous-chlorure Ag^2Cl, et du chlore est mis en liberté. Le bromure se comporte d'une manière analogue. Quant à l'iodure, ses propriétés diffèrent suivant son état moléculaire. Préparé avec un excès d'iodure de potassium, l'iodure d'argent est d'un jaune pâle ; si le nitrate est en excès, l'iodure sera jauné foncé. Ce dernier seul est décomposé par la lumière, mais il n'y a pas sensiblement d'iode mis en liberté.

L'action de la lumière sur les sels haloïdes est favorisée par la présence de certains corps, parmi lesquels se trouvent le nitrate d'argent et, en général, tous les corps qui ont de l'affinité pour le chlore, le brome et l'iode. Or, les sels haloïdes et, en particulier, l'iodure, lorsqu'ils sont préparés avec un sel d'argent en excès, retiennent toujours un peu de ce sel, et c'est ce qui a lieu surtout pour l'iodure jaune foncé ; on s'explique donc pourquoi il n'y a pas d'iode mis en liberté pendant la décomposition de cet iodure par la lumière.

Ces résultats, confirmés par les expériences de Reissig (4), sont contredits par Carey-Lea (5), qui prétend que la lumière ne fait éprouver à l'iodure d'argent qu'une modification physique.

La sensibilité à la lumière des sels haloïdes d'argent, et les rapports qui existent entre cette propriété et l'absorption de lumière tant chimique qu'optique, ont été exposés en détail par Schulz-Sellack (6), qui termine son travail par cette conclusion que toutes les couleurs, qui sont absorbées optiquement par les sels haloïdes, en opèrent la décomposition chimique, et que ces sels sont chimiquement altérés par les rayons qu'ils absorbent avec une certaine intensité. Mais nous ne voulons que mentionner ici ce travail sans le discuter ; nous en ferons autant des travaux que M. H. Vogel a publiés sur le même sujet.

Extraction de l'argent. — Pendant que la production de l'or a, depuis un quart de siècle, considérablement augmenté, grâce aux mines abondantes de la Californie et de l'Australie, celle de l'argent est restée limitée à ses anciennes localités, augmentant dans quelques-unes d'entre elles et diminuant dans d'autres.

---

(1) Church. *Chemical News*, t. XXIII, p. 243 et 253.
(2) Stas. *Comptes-rendus*, t. LXXIII, p. 998.
(3) Vogel. *Poggendorff's Annalen*, t. CXIX, p. 497, et t. CXXV, p. 329.
(4) Reikig. *Journal für praktische Chemie*, t. CCIV, p. 105.
(5) Carey-Lea. *American journal of science*, [2], t. XL, p. 109.
(6) Schulz-Sellack. *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIII, p. 161.

La valeur de l'argent tiré du sol est estimée pour l'année 1868 de la manière suivante :

Mexique	112,500,000	francs.
Chili	28,000,000	—
Pérou	20,550,000	—
Australie	18,375,000	—
Allemagne	15,000,000	—
France	7,875,000	—
Grande-Bretagne	6,075,000	—
Russie	5,625,000	—

En tout 225 millions, tandis que l'or extrait en 1869 est évalué à 1500 millions.

Les Cordillères de l'Amérique renferment d'innombrables gisements de métaux nobles. Leur exploitation est poursuivie, depuis le XVIe siècle, au Mexique et dans le Pérou, dont la richesse est devenue proverbiale.

Les mines du Mexique ont jusqu'aujourd'hui conservé le premier rang. Au Pérou, au contraire, les exploitations du Potosi, du Cerro de Pasco ont périclité, par suite des événements politiques. Plus importantes qu'elles sont maintenant, les mines du Chili, situées, comme on sait, dans les provinces stériles du nord (Coquimbo, Atacama), et qui sont aussi très-riches en cuivre.

Toutes ces mines sont plus ou moins bien connues depuis longtemps. Celles qui ont été récemment découvertes sur le littoral occidental de l'Union sont moins connues, bien qu'elles présentent de grandes perspectives pour l'avenir.

Près de la mer du Sud, les chaînes de montagnes, qui bordent la côte, portent des minerais de mercure, d'étain et de chrome; les chaînes les plus voisines à l'est et parallèles aux premières, la Sierra-Nevada et les cascades d'Oregon, présentent, sur leur côté occidental, deux régions renfermant à leur base une série de mines de cuivre, et, à une certaine hauteur, des couches aurifères qui se prolongent sur une grande distance, dans la direction nord, jusque vers Alaska. Sur le côté est de cette grande chaîne de montagnes, on trouve des mines d'argent, situées le plus souvent dans des roches volcaniques, et s'étendant au sud jusqu'aux districts miniers du Mexique. D'autres gisements du même métal, renfermés dans des roches plus anciennes, sont échelonnés sur une ligne qui, partant du Mexique central, marche vers l'Arizona, la Nevada et l'Idaho intérieur. Une zône de galène argentifère traverse le Nouveau-Mexique, l'Utah et la partie occidentale du Montana. A l'est de ces contrées est une bande de terrains aurifères qui, venant du sud, court à travers le Colorado, le Wyoming et le Montana. Sur quelques-uns de ces territoires, on a, dans ces dernières années, fait des études topographiques et géologiques, dont les résultats sont consignés dans des rapports officiels publiés par le gouvernement de l'Union.

Ici nous nous contenterons de mentionner les minerais d'argent du district de Washoe, qui sont exploités depuis 1860. Ils se composent d'argent natif et de galène argentifère; ils ne renferment point d'or, et la gangue prédominante est formée par du quartz. On partage ces minerais en trois classes suivant leur composition. Ceux de la première classe, après avoir été bocardés et moulus, sont calcinés dans le four à réverbère avec du sel marin et soumis à l'amalgamation dans les tonneaux.

Les deux autres classes de minerais subissent le traitement appelé *procédé de Washoe*. C'est une sorte d'amalgamation dans des chaudières ou des bassines, dans lesquelles on ajoute des ingrédients appelés *chemicals*, qui sont formés par du sel marin, du sulfate de cuivre ou par un mélange des deux.

Pour se rendre compte des réactions de ce procédé, on a organisé dans le laboratoire du Yale-Collége des expériences sur une échelle réduite (avec 20 livres de minerai).

Le minerai, mélangé avec de l'eau, fut réduit en une bouillie et chauffé à la vapeur. On ajouta ensuite du sulfate de cuivre et du sel marin dans le rapport de 1 : 2, puis du mercure, et l'on remua le tout vigoureusement au moyen d'un appareil agitateur. L'amalgame recueilli dans la cuve fut distillé, l'or et l'argent furent séparés par l'acide nitrique.

Les résultats de ces expériences, qui visiblement avaient pour base le principe de l'amalgamation américaine, ne semblent pas avoir été identiques pour les diverses sortes de mine-

rais. Mais de ces expériences, ainsi que de celles faites à Washoe même, il résulte d'une manière bien claire que, pour ces minerais, l'addition des sels est le plus souvent superflue, et que le rendement d'argent ne serait nullement diminué par l'emploi du mercure seul.

L'auteur du rapport américain est porté à croire que, dans cette amalgamation en chaudière ou au sel marin, il faut attribuer une grande influence au fer, qui décomposerait les chlorures d'argent et de mercure, et qui, surtout, au contact avec le mercure, accélérerait la décomposition du sulfure de ce métal. En réalité, on peut considérer que cette action n'est pas exercée seulement par la surface des chaudières, mais aussi par le fer du minerai provenant des mortiers broyeurs.

Si le chlorure de cuivre n'est pas indispensable dans le procédé de Washoe, il faut en conclure aussi, selon nous, qu'une grande partie de l'argent se trouve à l'état natif.

Un amalgame cristallisé qui s'est formé accidentellement, pendant l'opération en grand, renfermait :

Mercure	75.04
Argent	24.18
Or	0.77

par conséquent sa composition était Ag^5Hg^7, ou Ag^2Hg^3.

Ces indications montrent une fois de plus que les réactions de l'amalgamation américaine ne sont pas encore connues avec toute la clarté désirable. Il suffit, en effet, de rappeler que la théorie de Sommerschmidt, de Karsten et de Boussingault, qui se résume dans les formules suivantes :

$$2CuCl^2 + Ag^2S = 2AgCl + 2CuClS,$$
$$2CuCl + Ag^2S = 2AgCl + Cu^2S,$$

est contredite par Bowring, qui nie absolument la formation de chlorure d'argent, et suivant lequel l'action de l'air sur le chlorure de cuivre produit l'oxychlorure Cu^2Cl^2O, qui donne

$$3Cu^2Cl^2O + Ag^2S + H^2O = 2Ag + 6CuCl + H^2SO^4$$

Il se reproduit du chlorure de cuivre et de l'acide sulfurique libre.

En jetant un coup d'œil sur les méthodes d'extraction de l'argent actuellement en usage, on constate que l'amalgamation introduite en Amérique au milieu du XVIe siècle, par Bartholoméo de Medina, et adoptée, sous une forme modifiée, en Europe, vers la fin du siècle dernier (Hongrie, Frieberg, Mansfeld), est de nouveau abandonnée aujourd'hui, et n'est plus pratiquée, même en Amérique, que là où, en raison des circonstances locales, elle n'a pu jusqu'à présent être remplacée par aucun autre procédé.

Le très ancien procédé de liquation, très-intéressant au point de vue théorique, est depuis longtemps abandonné et remplacé par des méthodes nouvelles.

Parmi celles-ci, quelques-unes consistent dans la formation de chlorure d'argent et son extraction par une solution de sel marin (méthode d'Augustin); d'autres reposent sur le principe suivant : Les sulfures métalliques grillés avec précaution forment du sulfate de fer et du sulfate de cuivre; ces sels sont décomposés de nouveau, et le sulfate d'argent qui reste intact est extrait par l'eau (méthode de Ziervogel).

Dans le Mansfeld où, depuis plusieurs années déjà, il est employé exclusivement, on a obtenu par ce procédé, en 1872, 458 quintaux d'argent (plus 110,000 quintaux de cuivre pur); mais on avait dû traiter à cet effet 473 millions de quintaux de schistes et de minerai, et on se rappelle que les schistes ne renferment que 2 $^1/_2$ pour 100 de cuivre, dans lequel il n'existe que 1 partie sur 190 d'argent.

Un autre mode d'extraction non moins intéressant est celui que l'on suit dans le Bas-Hartz-Communion (Okerhütte, etc.) où l'on exploite le minerai de Rammel, près Goslar.

Le plomb argentifère et le cuivre chargé d'antimoine sont traités, sous forme granulée, par l'acide sulfurique chauffé à 50 degrés et marquant 34° Baumé (densité = 13; teneur en H^2So^4 = 40 pour 100). Le minerai se trouve dans des caisses de plomb sur des fonds de plomb troués, et l'acide coule dessus en filet mince. De cette manière la dissolution se fait lentement et sans dégagement d'acide sulfureux. Dans le liquide bleu il se sépare ensuite du

sulfate de cuivre, mêlé d'un sable gris très-chargé d'argent. On dissout ce sel dans l'eau, on laisse clarifier la solution, et, en y suspendant des bandes de plomb, on obtient des cristaux de sulfate de cuivre. Le dépôt formé au fond est fondu avec du plomb et soumis à la liquation, puis l'or est séparé de l'argent par l'acide sulfurique.

Extraction de l'argent des pyrites grillées.

Par William Odling,
Professeur de chimie à Oxford.

Les pyrites grillées, dont le soufre a servi à la fabrication de l'acide sulfurique, sont généralement soumis aujourd'hui à un autre traitement qui a pour but d'en extraire le cuivre qu'elles renferment (1 à 3 pour 100).

A cet effet, on mélange le résidu de grillage concassé avec 17 pour 100 de sel marin, on le chauffe pendant plusieurs heures dans un four, et l'on épuise le produit de cette calcination, d'abord avec de l'eau et ensuite avec de l'acide chlorhydrique étendu puisé dans les fours de condensation. Dans la liqueur ainsi formée, on sépare le cuivre en y ajoutant des déchets de fer.

Les premiers extraits du mélange calciné ne renferment pas que du cuivre; ils contiennent aussi des quantités notables d'argent que l'on en extrait depuis quelque temps par un procédé breveté de H.-F.-C. Claudet. Ce procédé repose sur ce que la solution du chlorure double d'argent et de sodium est précipitée par les iodures solubles (1).

Les trois premiers extraits du mélange de pyrite calcinée et de sel marin sont versés dans des cuves où, après les avoir mêlés avec soin, on les laisse déposer pendant douze heures de repos.

On essaie alors le liquide clair pour en connaître la teneur en argent.

Pour cela on ajoute à une quantité déterminée de ce liquide un peu d'iodure de potassium et une grande quantité d'acétate de plomb. Il se dépose sur le fond du vase un précipité abondant, formé principalement par du chlorure et de l'iodure de plomb, et renfermant, en outre, la totalité de l'argent de la solution à l'état d'iodure.

On recueille le précipité, on le réduit par la chaux et le charbon de bois, et le régule de plomb et d'argent est soumis à la coupellation, à la manière ordinaire.

Le dosage fait, on fait couler la liqueur des cuves dans d'autres vases où doit s'opérer la précipitation. On ajoute de l'iodure de zinc en très-léger excès; il faut éviter avec le plus grand soin que l'excès de cet iodure ne soit trop considérable, non-seulement parce que cela revient plus cher, mais parce qu'il se précipiterait en même temps d'autres métaux, soit du plomb, soit du cuivre. Après l'addition de l'iodure de zinc, on remue le liquide et on le laisse reposer pendant quarante-huit heures.

Le liquide clair et dépourvu d'argent est ensuite traité, comme d'ordinaire, par du vieux fer pour en extraire le cuivre.

Le précipité, accumulé par le travail d'un mois environ, est lavé d'abord à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique étendu pour enlever le cuivre, et enfin décomposé au moyen de lames de zinc humides. L'argent qu'on obtient ainsi, mêlé d'un peu de plomb et de cuivre, et d'une assez grande quantité d'or, est livré aux fabriques où l'on affine l'argent. L'iodure de zinc employé est régénéré, et peut servir indéfiniment.

En 1871, il a été extrait 3700 livres sterling d'argent et d'or dans la fabrique de *la Lancaster Metal extracting Company, Widnes*, dirigée par M. Arthur Phillips. Depuis cette époque le procédé y est continué sans interruption. On n'a ici à se préoccuper que des frais de l'extraction, car la valeur de la pyrite calcinée est indépendante de sa proportion d'argent, toujours très-faible et variant entre 0,0023 et 0,0037 pour 100.

Les dépenses en zinc sont couvertes en partie par le plomb que l'on retire de la pyrite.

---

(1) Comparer l'article Cuivre.

Étain.

Par M. Théodore Goldschmidt.
Propriétaire de fabrique à Berlin (1).

L'étain trouve une application étendue et fréquente dans l'industrie teinturière et l'impression des tissus.

Les sels d'étain forment avec certaines matières colorantes des combinaisons appelées *laques*, qui s'unissent intimement aux fibres de la soie, de la laine et du coton, et donnent des couleurs du plus vif éclat.

L'étain appartient à la catégorie des métaux rares. Les pays qui le fournissent principalement sont la Hollande et l'Angleterre. L'étain que la Hollande apporte sur le marché provient des deux îles de la Sonde, Banca et Biliton, qui sont sous la domination des Pays-Bas.

L'étain de Banca a été analysé par Mulder (2); l'analyse a porté sur des échantillons d'environ vingt mines différentes. Elle a démontré que l'étain de cette origine ne renferme pas plus de $^4/_{10000}$ d'impureté en métaux étrangers; ce haut degré de pureté le fait rechercher par les chimistes et les fabricants.

La découverte de l'étain sur l'île Banca paraît remonter au commencement du siècle dernier. Le métal y existe à l'état d'étain de rivière et dans des filons souterrains; actuellement celui des filons est seul exploité.

L'étain de Banca est arrivé en Hollande, pour la première fois, en 1829. Cette première quantité importée était de 494 saumons d'un poids moyen de 35 kilogrammes; dès l'année suivante, l'importation s'éleva à 9420 saumons.

Depuis ce moment elle suivit une progression rapidement croissante. En 1856 elle atteignit 207,055 saumons; c'est la plus forte importation annuelle qui ait eu lieu jusqu'à présent. De 1868 à 1872, les quantités d'étain de Banca introduites chaque année en Hollande ont été les suivantes :

1868	113,096	saumons.
1869	125,992	—
1870	176,146	—
1871	116,236	—
1872	134,172	—

Le prix de l'étain est sujet à de grandes variations. Dans l'intervalle des quarante dernières années, le prix le plus bas a été, en Hollande, de 71 fr. 25 c. les 50 kilogrammes, en 1843, et le plus élevé de 200 fr. 35 c., en 1872. Dans les cinq dernières années, le prix le plus bas, a été de 105 francs, en 1868.

Les oscillations si considérables du prix de l'étain ont encore besoin d'être étudiées dans leurs causes. On sait, toutefois, que la quantité d'étain employée dans les ateliers de teinture et d'impression varie beaucoup et dépend essentiellement des caprices de la mode; c'est là évidemment une des causes de la variation des prix. D'un autre côté, ce qui influe sur la valeur de ce métal, comme de tout autre article de commerce, c'est naturellement la quantité qui en est produite sur le marché; or, à ce point de vue, il est important de faire remarquer que la possession des mines d'étain est concentrée en un bien petit nombre de mains. Ainsi, les mines de l'île Banca, qui fournissent de si grandes quantités d'étain, appartiennent à une seule Société hollandaise qui, en diminuant ou augmentant les envois, modifie les prix à son gré.

Les mines d'étain de l'île Biliton ont commencé à être exploitées beaucoup plus tard. Le premier étain de Biliton, 210 saumons, apparut sur le marché en 1855; et depuis cette

---

(1) Le savant et très-estimé auteur de cet article est décédé, malheureusement, peu de temps après sa composition. Plusieurs additions, par lesquelles il avait l'intention de compléter ce travail, se trouvent ainsi manquer. Théodore Goldschmidt est né à Berlin le 4 juin 1817; il est mort dans la même ville, le 4 janvier 1875. A.-W. H.

(2) *Pharm. Centr.*, 1849, p. 481.

époque les arrivages sont toujours allés en croissant. De 1868 à 1872, il a été importé de cet étain :

En 1868................	37,158	saumons.
1869................	53,437	—
1870................	49,387	—
1871................	41,995	—
1872................	71,046	—

L'étain de Biliton est d'une aussi grande pureté que celui de Banca. Un fait remarquable à ajouter, c'est que les ouvriers qui travaillent dans les mines de ces îles sont des Chinois.

Les mines d'étain des Cornouailles sont exploitées depuis des temps très-anciens. Maintenant encore, la production de ces mines est considérable. D'après O. Hausner, l'Angleterre produisait, en 1865, 169,000 quintaux d'étain. Mais le métal des fabriques anglaises n'est pas tout entier de source indigène ; une partie en est tirée des contrées éloignées, principalement du Pérou et de l'Australie. Les minerais australiens surtout seraient travaillés maintenant en beaucoup plus grande quantité; mais on ne sait rien de précis à cet égard.

C'est à une époque toute récente que l'attention paraît avoir été attirée sur l'immense richesse d'étain de l'Australie et sur l'importance qu'il y a à étudier l'étendue de ces gisements. Comme sur l'île Banca, l'étain de l'Australie se présente à l'état d'étain de rivière et en filons. Il existe dans le Queensland aussi bien qu'à New-England et à New-South-Wales. Dans la première de ces provinces, il y a des minerais d'étain sur une étendue de 170 milles anglais. New-South-Wales peut, à ce qu'on affirme, fournir vingt fois plus d'étain que les Cornouailles (1). A l'Exposition de Vienne, on voyait, dans la section australienne, des cartes indiquant la situation et l'étendue occupées par les minerais d'étain. Quant à l'étain métallique, nous n'avons pu savoir si on en obtient déjà en Australie.

Le minerai australien est encore important à ce point de vue, qu'il se trouve dans des circonstances favorables pour son transport en Europe; en effet, la grande exportation de laine australienne permet de transporter l'étain sur les navires sous forme de lest.

L'étain des monts des Mines, en Saxe et en Bohême, a pour nous une importance toute particulière.

L'exploitation de ces minerais remonte au xv^e^ siècle; elle a été très-active il y a quelques centaines d'années; actuellement, on n'y travaille plus que dans une seule grande mine, celle d'Altenberg, en Saxe, qui fournit environ 3000 quintaux (de 50 kilogrammes) par an.

Le minerai stannifère est incrusté dans le porphyre, et il est si peu riche, qu'il faut en extraire près de 1 million de quintaux pour obtenir la quantité ci-dessus d'étain métallique; le quintal de minerai ne donne donc, en moyenne, que 150 grammes d'étain.

Autrefois, l'étain d'Altenberg renfermait du bismuth; maintenant on l'en débarrasse avant la fusion, en extrayant le bismuth au moyen de l'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi, par cette opération secondaire, 1200 à 1500 kilogrammes de ce métal important.

L'étain est, comme on sait, absolument indispensable pour la production de certains alliages; il est très-employé pour les supports et coussinets métalliques.

Les chemins de fer consomment chaque année des quantités considérables d'étain pour les plaques de cendrières des trains de voyageurs et de marchandises; tout cet étain, comme celui qui est employé dans la teinture et l'impression, est perdu pour la circulation; tandis que l'étain qui entre dans le métal de cloches de canon, etc., peut encore, après la refonte, servir à d'autres usages.

L'étain a été employé dans la teinture, pour la première fois, en 1630, époque à laquelle fut inventé, en Hollande, l'art d'obtenir, avec la cochenille, au moyen des sels d'étain, la magnifique couleur écarlate.

La préparation stannique la plus usitée et la plus importante est le sel d'étain

$$(SnCl^2 + 2H^2O).$$

On l'obtient d'une manière très-simple : On dissout de l'étain dans l'acide chlorhydrique et

(1) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1873, n° 6.

on évapore à cristallisation. Dans la préparation en grand, on se sert de chaudières en cuivre, qui ne sont pas attaquées, si l'on a soin d'y maintenir toujours un excès d'étain.

Rœscher (1) a publié une étude complète sur la préparation du sel d'étain. Lunge (2) a écrit sur le mode d'opérer en grand, dans les fabriques anglaises.

Dans une des fabriques de ce pays, les vapeurs qui sortent du four à sulfate étaient dirigées sur de la grenaille d'étain; celle-ci était distribuée dans des cylindres de 5 pieds de hauteur sur 3 pieds de diamètre, formés d'un noyau et d'une enveloppe ou manteau. Ces vases étaient pourvus, en bas, d'une ouverture d'écoulement. On obtenait une solution d'étain concentrée qui, au sortir des cylindres, cristallisait. Pour que la solution fût bien claire, on la laissait se déposer dans de grands vases de cuivre. La décomposition du sel marin avait lieu dans des cylindres.

Cette méthode, à notre avis, n'est pas à recommander.

En même temps que l'acide chlorhydrique, il s'échappe toujours de l'acide sulfurique et probablement aussi du chlorure de fer, provenant des cylindres de fer, qui ajoutent une impureté dans le sel d'étain. En opérant, au contraire, d'après la méthode ordinaire on peut se servir d'un étain et d'un acide chlorhydrique purs, et lorsqu'il s'agit d'un produit, dont le prix moyen est de 12 fr. 15 c. et au moyen duquel on veut produire des couleurs éclatantes, il importe bien plus de rechercher la pureté de ce produit qu'une légère économie de dépense. Dans la méthode précédente on ne voit pas non plus ce que deviennent les eaux-mères qui restent après la cristallisation du sel d'étain.

Ce qu'il y a encore de particulier dans cette méthode, c'est cette indication de Lunge que la solution stannique laisse déposer une « boue », de laquelle on retire de l'étain métallique, par réduction à l'aide du plomb. Cette « boue » est absolument insignifiante, lorsqu'on emploie des matériaux purs; dans la méthode dont nous parlons, elle est due uniquement à la particularité de la manière de procéder; on peut la laver avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, et cette eau peut encore, ensuite, être ajoutée à l'acide qui sert à la dissolution de l'étain.

La composition du sel d'étain a été l'objet de communications publiées par Gerlach (3). Quelle que soit la forme de ses cristaux, la composition de ce sel est toujours la même et correspond à la formule indiquée plus haut.

Les autres préparations d'étain, qui correspondent à l'oxyde, sont d'une obtention beaucoup plus difficile; ces produits doivent être solubles et ne doivent pas contenir d'oxyde anormal. Th. Gerlach (4), à Kalk, près Deutz, a traité à fond, dans un Mémoire, les propriétés du chlorure d'étain cristallisé. Il recommande de préparer, pour le commerce, le bichlorure d'étain quinthydraté cristallisé ($SnCl^4 + 5H^2O$), qui, malgré sa déliquescence, est, de toutes les combinaisons de l'oxyde d'étain, celle dont la composition est la plus constante.

Gerlach fait remarquer avec raison que ce sel a de grands avantages sur les préparations amorphes du commerce, qui tantôt contiennent de l'oxyde anormal insoluble et tantôt sont falsifiées avec du sel marin.

Rœsler a donné une méthode pour préparer le bichlorure d'étain. La solution de protochlorure de 60° Baumé étant formée dans des tasses de grès, on la mélange avec de l'acide chlorhydrique; puis on la chauffe et on l'oxyde par l'acide nitrique. Méthode défectueuse. L'évaporation favorise la formation d'oxyde d'étain anormal, et le produit renferme des quantités variables d'acide nitrique.

Rœsler (5) a décrit la préparation d'un « bichlorure d'étain et de sodium. » La masse obtenue par l'oxydation de la solution de protochlorure d'étain est mélangée avec du sel marin et

---

(1) Rischer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 38; *Polytechnisches Centralblatt*, 1867, p. 1491.

(2) Lunge. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXC, p. 37; *Polytechnisches Centralblatt*, 1869, p. 119.

(3) Gerlach. *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 301.

(4) Gerlach. *Polytechnisches Centralblatt*, 1865, p. 1568; *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 381.

(5) Rœsler. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 38; *Polytechnisches Centralblatt*, 1867, n° 14, p. 93.

évaporée. Mais ce n'est là que du bichlorure d'étain falsifié, et que, dans le commerce, on n'appelle jamais bichlorure d'étain et de sodium, mais « chlorure d'étain soluble » ou « chlorure d'étain cristallisé ». C'est précisément le produit contre l'emploi duquel Gerlach met en garde le teinturier; car il ne lui offre aucune garantie, ni sous le rapport de la qualité, ni sous celui de la teneur en étain ou en bichlorure cristallisé.

On connaît non-seulement un bichlorure d'étain et de sodium, mais aussi un bichlorure d'étain et de potassium; mais ni l'un ni l'autre n'ont encore trouvé d'usage dans la pratique; par contre, le bichlorure d'étain et d'ammonium, appelé *pinksalt* en Angleterre et *sel pour rose* en France, est appliqué dans la teinture et l'impression. Son emploi cependant a baissé, parce qu'il est d'une préparation plus compliquée et, par conséquent, plus coûteux que le bichlorure avec 5 molécules d'eau, qui renferme la même proportion d'étain.

Une autre combinaison d'étain, d'une application fréquente, c'est le stannate de soude. Il y a quarante ans environ, on avait commencé à fixer différentes couleurs sur les tissus à l'aide de la vapeur. En pratiquant ce procédé, on remarqua bientôt que certaines couleurs reçoivent un plus grand éclat d'une addition de protochlorure ou de bichlorure d'étain, mais que la fibre de coton est détruite, à la chaleur, par l'acide chlorhydrique de ces chlorures. En conséquence, il a fallu songer à un autre moyen pour combiner l'oxyde d'étain aux matières colorantes. On y est parvenu en imprégnant les étoffes, avant l'impression, avec du stannate de soude et en les passant ensuite dans de l'acide sulfurique étendu; l'oxyde d'étain se précipite et se combine avec la fibre.

Il se forme, dans cette opération, du sulfate de soude, qui précipite l'étain d'une manière si complète, que Lœwenthal a proposé cette méthode pour doser l'oxyde d'étain.

On peut préparer soi-même le stannate de soude pour l'usage dont il est question. On dissout du bichlorure d'étain dans de la lessive sodique; il se forme du stannate de soude et du sel marin qui reste en dissolution. Si, dans cette préparation, on emploie le bichlorure cristallisé dont on a parlé plus haut, on obtient un produit dont la composition est toujours identique.

Dans le début, les imprimeurs d'étoffes et les teinturiers préparaient eux-mêmes ce produit, en suivant la méthode ci-dessus; mais bientôt le stannate de sodium étant devenu un article de commerce, ces industriels trouvèrent préférable de l'acheter tout préparé.

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ce sel.

On prend du minerai d'étain, qui a été, avec le plus grand soin, débarrassé, par le lavage, de toutes les matières étrangères. On fond ce minerai avec de la soude hydratée; on dissout la masse dans l'eau, pour séparer la partie de minerai restée à l'état solide, et on évapore la liqueur.

Une autre méthode, très-usitée, consiste à fondre de l'étain métallique avec de la soude hydratée, du nitrate de soude et du sel marin; il se forme du stannate de soude. Le sel marin paraît avoir ici uniquement pour but de modérer la réaction des substances qui est très-violente. Dans tous les cas, il est certain que les produits du commerce contiennent toujours des quantités très-variables de sel marin, et que la proportion d'oxyde d'étain y varie de 16 à 46 pour 100.

La préparation de ce produit demande à être faite avec beaucoup de soin, sans quoi on obtient, en quantités diverses, de l'oxyde anormal, insoluble et, par suite, inactif.

Le stannate d'étain est maintenant beaucoup moins employé qu'auparavant, soit parce que les mauvaises couleurs à la vapeur, pour lesquelles il servait principalement, ont été rejetées par la mode, soit parce que la fabrication des demi-cotons, pour lesquels on consommait beaucoup de stannate, a complétement cessé.

L'étain est employé, dans une proportion considérable, à étamer la tôle; des expériences ont même été tentées pour récupérer cet étain, surtout des déchets sans valeur qu'on obtient lorsqu'on façonne le fer-blanc.

C'est Higgins (1) qui, le premier, a employé le ferblanc à la préparation en grand du stan-

---

(1) Comparer Hofmann. *Reports by the Juries*, t. X, p. 101.

nate de soude. Il le traitait par l'acide chlorhydrique et le nitrate de soude, précipitait l'oxyde d'étain par la chaux hydratée et dissolvait le dépôt dans de la soude.

Tout récemment, R. Wagner (1) a fait un exposé de toutes les méthodes imaginées dans ce but. D'après lui, c'est par la méthode de Higgins que l'étain peut être séparé du fer de la manière la plus facile et la plus complète. Ott a perfectionné cette méthode, en ce sens qu'il emploie des appareils destinés à assurer un contact aussi intime que possible entre l'acide et les rognures de fer-blanc et qui, d'un autre côté, servent à affranchir complétement les rognures de l'acide. Ott précipite l'étain de la solution acide au moyen du zinc. D'après ses données, 100 kilogrammes de rognures renferment 5 kilogrammes d'étain. Ott (2) a fait connaître, plus tard, encore un autre procédé pour isoler l'étain du fer-blanc ; ce procédé est dû à Charles Seeley, à New-York. Il consiste à remplir des cylindres de fer de rognures de fer-blanc et à y introduire un courant de chlore gazeux sec (au lieu de cylindres de fer, on peut se servir de réservoirs revêtus de plomb à l'intérieur). Il se forme du bichlorure d'étain anhydre. En introduisant ensuite dans les vases de l'air chaud et sec, on éloignerait ainsi le bichlorure anhydre et l'excès de chlore. Mais l'auteur lui-même avoue que, par ce moyen, la séparation de l'étain n'est pas complète.

Moulin et Dolé (3), à Chauny, conformément à un brevet français, recommandent l'emploi de l'acide chlorhydrique en vapeur. L'étain doit être précipité de la solution par le fer ou le zinc. Dans toutes les méthodes pour séparer l'étain du fer-blanc, on paraît se préoccuper plutôt d'utiliser le fer que l'étain. D'un autre côté, la proportion moyenne de l'étain dans le fer-blanc n'a pas encore été établie par des expériences suffisamment rigoureuses.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

Extraction de l'or et de l'argent des bains galvaniques (4).

Par M. Boettger.

La solution d'oxyde d'étain dans la soude caustique est un agent très-propre à la séparation de l'or et de l'argent des bains galvaniques. On obtient cette solution en ajoutant au protochlorure d'étain assez de soude caustique liquide pour que le précipité qui se forme tout d'abord soit redissous. La précipitation des métaux précieux a lieu à l'ébullition. L'or déposé, impur, est traité par l'eau régale; on ajoute une solution de tartrate de potasse et de soude, laquelle, à l'ébullition, précipite l'or et garde l'étain en solution.

MONUMENT DE LIEBIG

Ouverture d'un concours international pour le monument de Justus de Liebig à Munich.

Le Comité international qui, sur l'initiative de la Société chimique allemande, s'est constitué après la mort de M. Liebig pour se mettre en mesure de faire ériger un monument à la mémoire du grand savant vient de terminer ses travaux préparatoires.

Pour accomplir aujourd'hui le projet en question, le Comité international a muni de ses pleins pouvoirs la Commission soussignée.

Les travaux de Liebig appartiennent à l'humanité entière; tous les peuples civilisés ont voulu témoigner de leur admiration et de leur reconnaissance en contribuant par de riches

(1) Wagner. *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 54.
(2) Ott. *Polytechnisches Centralblatt*, 1873, p. 39.
(3) Moulin et Dolé. *Polytechnisches Centralblatt*, 1873, p. 1245.
(5) *Polyt. Notizblatt*, 1875.

offrandes à l'érection de sa statue. Nous nous adressons, par conséquent, aujourd'hui aux artistes de toutes les nations afin qu'ils nous aident à accomplir notre tâche d'une façon digne de celui en l'honneur duquel nous l'avons entreprise.

Nous invitons donc tous les sculpteurs à nous envoyer des modèles et à concourir pour des prix institués à cet effet.

Nous avons cru cependant de notre devoir, pour assurer le succès à nos efforts, de nous mettre tout de suite et directement en communication avec quelques artistes distingués, en les priant de participer au concours que nous ouvrons. C'est ainsi que nous avons été assez heureux pour obtenir l'adhésion de

MM. Renaud Begas, Berlin,
Laurent Gedon, Munich,
Ernest Jules Hæhnel, Dresde.
MM. Jean Pfuhl, Berlin, et
Michel Wagmuller, Munich.

Le monument sera érigé sur la place Maximilien à Munich. Pour le plan de cette place, ainsi que pour d'autres renseignements, s'adresser verbalement ou par lettre à la municipalité de Munich. La Commission dispose d'une somme de 120,000 marks, suffisant, nous l'espérons, pour mettre la statue de Liebig sur un riche piédestal, dont l'ornementation devra se rapporter aux travaux du célèbre chimiste.

La Commission offre 2000 marks à l'auteur du modèle qui remportera le premier prix et 1500 marks à celui qui remportera le second.

Ces prix seront distribués par un jury d'au moins onze membres rassemblé à cet effet à Munich et où viendront siéger.

MM. Sir Bemjamin Brodie, Londres,
Maurice Carrière, Munich,
Ernest Curtius, Berlin,
Adolphe Gnauth, Nuremberg,
Armand Grimm, Berlin,
Henri Hofmann, Dresde,
Armand Kopp, Heidelberg,
François Lenbach, Munich,
Jean-Charles Marignac, Genève.
MM. Frédéric Muller, Darmstadt,
Godéfroi de Neureuther, Munich,
Charles de Piloty, Munich,
Rudolphe Seitz, Munich,
Quintino Sella, Rome.
Godéfroi Semper, Vienne,
Jean-Servais Stas, Bruxelles,
Adolphe Wurtz, Paris, et
Nicolas Zinin, Saint-Pétersbourg.

Les artistes qui se décideront à prendre part à ce concours sont priés d'exécuter leurs modèles d'après une échelle qui donnerait à la statue placée de plain pied une hauteur de 40 centimètres (1).

Ces modèles devront être adressés au *Castellan der Kœniglichen Akademie der Künste, 38, Unter den Linden à Berlin*, où ils seront reçus du 1er au 15 juin 1878 pour être exposés d'abord à Berlin et ensuite à Munich. La Commission prend à sa charge les frais de l'envoi et du retour des modèles à leurs propriétaires.

La Commission désignera le modèle qu'on devra exécuter.

Cette même Commission se réserve le droit de faire placer dans la ville de Giessen une reproduction du monument qui aura été élevé à Munich.

Erhardt. H. de Fehling. A. Kekulé. H. Will.

A.-W. Hofmann, *Président*. C. Scheibler, *Trésorier*. J. Volhard, *Secrétaire*.

Berlin, Bonn, Giessen, Munich, Stuttgart, le 1er septembre 1877.

---

(1) Ayant demandé des éclaircissements sur cette phrase, voici la réponse que nous avons reçue : « La phrase que vous citez est correcte. Si l'artiste donne 40 centimètres à la statue de son modèle, le modèle, statue et piédestal auront à peu près 1 mètre. Un modèle exécuté sur cette échelle permettra certainement au jury de prendre ses décisions. » Dr Q.

CORRESPONDANCE

A Monsieur le Docteur Quesneville, *rue de Buci, n° 12, à Paris.*

Strasford, London, 1er octobre 1877.

Monsieur,

Dans les Notes intéressantes de M. le docteur Hesse, sur les cinchonas et leurs alcaloïdes, contenues dans votre numéro du mois de mai, l'auteur paraît douter de la pureté des alcaloïdes dont s'est servie la *Cinchona alkaloid commission* (1).

Les résultats de ces travaux sont d'une si grande valeur que la question de la pureté de ces alcaloïdes est bien importante, et je suis bien aise de pouvoir vous informer que leur pureté était assurée avec les plus grands soins.

Il est vrai qu'alors la quinidine du commerce était un mélange indéterminé de quinidine et de cinchonidine, mais en préparant ces alcaloïdes nous avons suivi la nomenclature du traité classique de M. Pasteur, et on peut s'assurer que la quinidine de la commission était la quinidine dextrogyre pure et que la cinchonidine était la cinchonidine lévogyre pure exempte de quinidine de quinine et de cinchonine.

Agréez, Monsieur, mes salutations sincères. David Howard.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Libraibie Coccoz, 11, rue de l'Ancienne-Comédie.

L'acide salicylique à l'Académie; par le docteur Félix Bremond, directeur de la *Revue de littérature médicale*, etc. — Brochure grand in-8° de 40 pages. — Prix : 1 franc.

De l'usage thérapeutique de l'acide salicylique. Ses composés, et accessoirement, de la salicine; par le docteur Walter Douglas Hogg.—1 vol. in-8° de 108 pages avec 2 grandes planches renfermant 7 tableaux. — Prix 3 francs.

L'acide salicylique et les salicylates. Applications à la médecine, à l'industrie et à l'économie domestique (Extrait de l'*Annuaire de pharmacie* et du *Moniteur scientifique*). — Brochure in-18 de 153 pages. — Prix : 1 franc.

Annuaire de Méhu pour 1875 avec les suppléments pour 1876 et 1877. — Cet Annuaire contient tous les travaux qui ont été faits sur l'acide salicylique depuis sa découverte par Kolbe. — 1 vol. in-18 de xxiv-702 pages. — Prix : 2 fr. 50 c.

Cet Annuaire, l'ouvrage le plus complet pour les travaux sur l'acide salicylique, dispense de l'achat de la brochure ci-dessus.

Au Bureau du *Moniteur scientifique*, rue de Buci, 12, Paris, pour les deux derniers ouvrages.

(1) Voici le passage de l'article du docteur Hesse auquel M. Howard fait allusion (Voir *Moniteur scientifique*, mai 1877, p. 467 et 468) :

« Cette Commission assure qu'elle n'a employé ces sulfates qu'à l'état de pureté; néanmoins, il est permis de se demander si cette assertion concerne aussi le sulfate de conquinine, parce qu'on ne connaissait alors aucun mode d'essai certain de ce sel, et parce que le « sulfate de quinidine » de la meilleure apparence n'était nullement du sulfate de conquinine pur. L'auteur a eu plusieurs fois l'occasion d'en faire l'analyse. Aussi les essais exécutés dans les Indes, en tant qu'ils se rapportent à l'action physiologique de la conquinine, ne nous permettent-ils d'asseoir aucun jugement définitif. » Dr Q.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

80099 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

432e Livraison. DÉCEMBRE Année 1877

AVIS

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler de suite leur abonnement au *Moniteur scientifique*, pour 1878, le numéro de janvier devant paraître exactement le 1er janvier 1878.

SOMMAIRE

Pages.

Une conquête médicale. La goutte et le rhumatisme guéris par le salicylate de soude; par le docteur Hery.......... 1219

Nouvelles recherches sur le rôle des alcalins dans l'économie animale; par M. Mialhe.......... 1226

Observations de M. Gubler sur ledit Mémoire.......... 1236

Histoire, produits et procédés du commerce de la soude avec les nouveaux perfectionnements; par M. Ch.-Th. Kingzett.......... 1238

Association française pour l'avancement des sciences.......... 1241

Sur le soufre insoluble; par le docteur Brame, p. 1241. — Recherches sur la piridine, la picoline et ses dérives; par M. W. Ramsay, p. 1242. — Expériences sur l'action des bases et des acides anhydres; par M. J. Béchamp, p. 1244. — Recherches sur l'acide santonique; par M. le professeur Cannizaro, p. 1246. — Sur les causes de production de la mélasse de betteraves; par M. Gunning, p. 1247. — Sur la séparation d'un mélange de plomb, zinc et argent; par M. F. Maxwell Lyte, p. 1249. — Sur un procédé de préparation de la pilocarpine; par M. Petit, p. 1250 — Procédé permettant d'extraire la quinidine de la quinoïdine du commerce; par M. le docteur J.-E. de Vry. — Sur la fermentation; par M. Gunning.......... 1252

Sur les systèmes de notations chimiques. Lettre de M. Berthelot à M. Marignac, et réponse de ce dernier..........p. 1254 et 1256

Académie des sciences.......... 1257

SÉANCE DU 15 OCTOBRE. — Sur la non-transparence du fer et du platine incandescent; par M. G. Govi. — Emploi de l'eau de chaux pour fixer les acides gras des eaux d'alimentation des chaudières, etc.; par M. Hetet. — Emploi du colza et de la navette, semés au milieu des vignobles, pour préserver la vigne de la gelée; par MM. Serrès et Rerat. — Sur la constitution physique du globule sanguin; par M. A. Béchamp. — Sur la glycogenèse végétale; par M. V. Jodin. — Recherches des corps gras introduits frauduleusement dans le beurre; par M. C. Husson..... 1257

SÉANCE DU 22 OCTOBRE. — Tables d'Uranus et de Neptune de feu Le Verrier. — Résumé d'une histoire de la matière; par M. Chevreul. — Sur une des causes de la

Pages.

coloration en rouge des feuilles du *cissus quinquefolia*. — Préparations de sulfure de carbone amené à l'état solide au moyen de la gélatine; par M. E. Cassius. — Recherches sur le butylène et sur ses dérivés; par M. E. Puchot. — Sur la cause du charbon; par M. Klebs. — Sur les fonctions des feuilles de la vigne; par M. H. Macagno.......... 1260

Séance du 29 octobre. — Résumé d'une histoire de la matière (2e article); par M. Chevreul. — Le téléphone de Graham Bell. Note de M. Breguet. — Sur le dosage du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux; par M. Aimé Girard. — Sur le sucre réducteur des produits commerciaux dans ses rapports avec la saccharimétrie; par M. H. Morin. — Sur la production de l'acide racémique dans la fabrication de l'acide tartrique; par M. E. Jungfleisch. — Observations de M. Gueyraud sur l'emploi des sulfo-carbonates par le pal distributeur. — Action de la lumière solaire, avec des degrés variables d'intensité sur la vigne; par M. H. Macagno. — Effets de la faradisation dans un cas de rage sur l'espèce humaine; par M. Mennesson.......... 1263

Séance du 5 novembre. — Sur la liquéfaction de l'acétylène; par M. Cailletet. — Sur l'altération des œufs, provoquée par des moisissures venues de l'extérieur; par MM. A. Béchamp et G. Eustache. — Observations météorologiques faites en ballon; par M. Ch. Terrier. — Sur la formation des charbons feuilletés interglaciaires; par M. Ch. Grad.......... 1266

Séance du 12 novembre. — Présentation, au nom du Bureau des Longitudes, de la *Connaissance des temps* pour 1879. — Observations sur le principe du travail *maximum* et sur la décomposition du bioxyde de baryum; par M. Berthelot. — Sur les limites de l'éthérification; par le même. — Commission nommée pour le choix d'un associé étranger. — Sur la numération des globules du lait; par M. E. Bouchut. — Sur les tavelures et les crevasses des poires; par M. E. Billieux. — Sur les quantités de chaleur degagées dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau; par M. E. Maumené.......... 1271

Du dosage du manganèse et du phosphore dans le fer spéculaire; par M. C. Stœckmann.......... 1274

Action de différentes solutions sur les métaux; par M. A. Wagner.. 1275

Les derniers progrès de l'industrie chimique. (*Suite des Rapports d'Hofmann.*).......... 1277

Fabrication du sucre de betteraves; par M. le docteur C. Scheibler..... 1277

Or; par M. C. Rammelsberg.......... 1297

Mercure; par le même.......... 1298

Falsification de la poudre de garance et des dérivés de la garance, tels que fleur et garancine; par M. Ch. Benner.......... 1299

Sur l'avenir de l'industrie de la garance; par M. J. Depierre.......... 1301

Sophistification du beurre.......... 1303

Revue de physique et d'astronomie; par M. R. Radau.......... 1304

Les variations de la transparence des eaux. — La parallaxe solaire.......... 1304

Expériences relatives à la formation de l'outremer artificiel; par M. J.-F. Plicque.......... 1307

Boussole Duchemin.......... 1309

Dosage du tellurium; par M. Lad. Kastner.......... 1310

Correspondance.......... 1310

Lettre à M. F. Versmann, au sujet de sa Note sur l'anthracène; par M. Dehaynin. 1310

Lettre de M. G. Witz rectifiant quelques erreurs d'un travail sur le noir d'aniline.. 1311

Publications nouvelles.......... 1312

La fécondation croisée et directe dans le règne végétal; par M. Charles Darwin. — Eaux anciennes; par M. Belgrand. — La pression barométrique; par M. Paul Bert. — L'actinométrie; par M. R. Radau. — L'astronomie pratique et les observations en Europe et en Amérique; par MM. C. André et Angot.......... 1312

UNE CONQUÊTE MÉDICALE

La goutte et le rhumatisme guéris par le salicylate de soude.

Par M. le docteur Héry.

Tantum prodesse.

Tant que l'acide salicylique ne sortit pas du domaine de la science pure et borna son application à quelques indications chirurgicales ou à certains procédés industriels, il n'excita qu'un médiocre intérêt; mais voilà que tout à coup une voix des plus autorisées vient, en pleine Académie, proclamer les admirables propriétés de ce nouvel agent thérapeutique dans le traitement de la goutte et du rhumatisme sous toutes leurs formes, et dès lors, comme un auteur qui se révèle par un chef-d'œuvre, la presse médicale fut unanime à lui décerner les éloges qu'il méritait.

Il y a là, qu'on le sache bien, autre chose que de l'engouement irréfléchi; c'est, de l'aveu même de ceux qui n'accueillent les nouveautés thérapeutiques qu'avec une extrême réserve, c'est toute une heureuse révolution dans le traitement de ces maladies si réfractaires jusqu'ici à toute espèce de traitement. Nous nous croyons donc fondé à maintenir en tête de cette notice le titre de *Conquête médicale* que, de prime-abord, nous lui avons donné. Rien non plus ne nous empêche d'espérer que les éclatants succès que peut déjà revendiquer cette médication ne dissipent promptement les préventions qui pourraient encore s'opposer à sa vulgarisation. En ce qui nous concerne, c'est à l'accomplissement de cette tâche que nous consacrons tous nos efforts et tous nos soins.

SUR L'HÉRÉDITÉ DE LA GOUTTE

La goutte est-elle une maladie acquise ou essentiellement héréditaire au même titre que le cancer ou la phthisie pulmonaire? Sans nous constituer juge dans une question encore si controversée, nous inclinons à penser que l'hérédité joue un rôle prépondérant dans l'éclosion de cette affection; qu'en dehors même du concours des causes déterminantes ordinaires, elle élabore sourdement en nous, à la manière des ferments, la matière première de la goutte avec une spécificité et une sûreté d'action qui n'ont de comparable en pathologie que la tuberculose, la glycosurie et les incubations virulentes. Qu'on l'interprète et qu'on l'explique comme on voudra, l'hérédité dans la goutte nous paraît donc un fait bien acquis, et M. Germain Sée lui-même professe une opinion à peu près identique lorsqu'il dit que la goutte constitue, dans les trois quarts des cas, une maladie héréditaire.

Tel était aussi l'avis d'un ancien goutteux fort intelligent, dont nous tenons à consigner ici le témoignage. « Je suis, nous disait-il, un exemple frappant entre tant d'autres que je pourrais citer, de ce que peut l'hérédité dans l'étiologie de la goutte. Mes ascendants étaient goutteux depuis plusieurs générations; j'ai tout mis en œuvre pour répudier cette douloureuse succession; mais la loi fatale d'hérédité avait prononcé, je n'avais plus qu'à m'incliner devant ses arrêts. S'il est vrai, comme le prétend Azaïs, que tout malheur porte avec soi sa compensation, je m'en console aujourd'hui en pensant qu'à ce rude apprentissage j'ai du moins appris à connaître mon implacable ennemi, et à pouvoir diriger ceux qui feront appel à mes conseils dans le traitement nouveau qui m'a si bien réussi. »

Sans qu'il le dise, on devine qu'il s'agit ici du salicylate de soude.

LA DOULEUR DANS LA GOUTTE

La douleur, d'après ce témoignage et celui de tous les goutteux, joue, dans cette affection, un rôle si important qu'elle semble résumer à elle seule tous les autres phénomènes. C'est ce qui faisait dire à un vieux professeur de clinique, que si les Grecs contemporains d'Hippocrate avaient jamais été tentés d'élever un temple à la podagre, ils n'auraient rien trouvé de mieux à graver sur son fronton que ce simple mot : *Algos*.

Comme toutes les maladies où prédomine cet élément, la douleur dans la goutte a aussi ses degrés, depuis celle qui, fugace, erratique, glisse sans se fixer encore sur les petites articulations, notamment celle des gros orteils, jusqu'à cette douleur atroce, intolérable, *amarissimus*, comme disait Sydenham, qui les enveloppe, les étreint, les pénètre de ses pointes acérées pour les faire passer par toutes les phases d'une véritable torture.

Un vieux médecin normand du XVIe siècle, Bretonnagan, qui semble professer pour la goutte une souveraine aversion, disait en vers marotiques que les enfers n'avaient pas de plus cruel châtiment à infliger à l'homme qui oncques aurait commis tous les forfaits, pas même la roue d'Ixion et le supplice de Tantale. Sydenham, qui, sans être aussi hyperbolique, avait bien ses raisons pour partager le sentiment du médecin normand, puisqu'il écrivit son Traité *de podagra* sous le coup de ses incessantes attaques, disait qu'elle tue plus de gens d'esprit que de stupides. La statistique n'a pas encore prononcé à cet égard. C'était, en tout cas, une manière adroite de consoler ses compagnons d'infortune.

DÉFINITION DE LA GOUTTE

Un auteur moderne, Ferrus, voulant définir la goutte, se borne, pour la caractériser, à rappeler ses principaux phénomènes : douleurs spontanées et périodiques, production de matières tophacées. Voilà tout.

Cruveilhier, non moins sobre de détails, n'y voit qu'une élaboration douloureuse d'une cause morbide inconnue dans sa nature.

Beaucoup d'autres ont donné des définitions qui ressemblent plutôt à des descriptions, tant il est vrai que le meilleur moyen de définir la goutte c'est de la décrire. Sans vouloir les imiter, nous dirons que la goutte, qu'elle soit héréditaire ou acquise, aiguë ou chronique, est caractérisée par un excès d'acide urique dans le sang, excès d'acide qui se traduit au dehors par des fluxions périarticulaires, des dépôts de matières ou de résidus plastiques qui, sous le nom d'*urates* ou de *tophi*, s'enchâtonnent dans les articulations ou les tissus fibro-musculaires; — au dedans, par des lésions passagères ou permanentes qui, sous les noms d'*asthme*, de *gravelle*, de *coliques néphrétiques* et même de *catarrhe vésical*, relèvent tous, plus ou moins, de la diathèse goutteuse.

SA MARCHE

Rien de plus imprévu parfois et de plus insidieux que les allures de cette capricieuse affection. Si, le plus souvent, elle s'annonce par quelques prodromes trop significatifs, souvent aussi elle nous surprend la nuit dans l'état de santé le plus florissant et acquiert rapidement son *summum* d'intensité. Alors le pauvre patient, s'il n'est pas doué de beaucoup de stoïcisme, pousse des cris déchirants, le poids de la moindre couverture lui devient insupportable; il appelle à son aide tous les moyens de soulagement. Lorsque cette attaque, après des paroxysmes d'une durée très-variable, semble s'être usée par sa violence même, ou le calme se rétablit complétement, ou il survient encore de loin en loin, comme les derniers éclairs d'un orage, d'autres paroxysmes dont la sphère d'acuité va s'amoindrissant de plus en plus.

Mais, qu'on ne l'oublie pas, derrière chaque attaque il y a la diathèse, le principe goutteux qui peut bien s'assoupir pendant quelques semaines ou quelques mois, mais qui, à la moindre occasion, et même spontanément, va se réveiller pour donner lieu à d'autres attaques, à de nouvelles douleurs. Et c'est ainsi, dans les cas graves, durant de longues années, avec les mêmes alternatives de rémission et d'exacerbation, jusqu'à ce que, courbé sous l'étreinte du mal comme sous une main de fer, à demi ou tout à fait perclus, les jointures déformées et couvertes de nodosités, l'infortuné goutteux appelle à grands cris le terme d'une pareille existence. N'est-ce pas ainsi qu'ont fini certaines têtes couronnées, tant d'illustres personnages, et nos charmants conteurs Roger de Beauvoir et Théophile Gauthier? Aussi notre bon fabuliste, journellement témoin de ses méfaits dans le monde où il vivait, lui prête-t-il, dans une de ses fables, une origine digne d'elle :

Quand l'enfer eut produit la goutte.....

Dans un autre ordre d'idées, Erasme, le docte Erasme lui-même qu'elle avait si cruellement

éprouvé, écrivant à un ami, lui disait : « J'ai la gravelle, tu as la goutte, nous avons épousé les deux sœurs. » Et il ne se trompait pas! Cette communauté d'origine, qui n'avait pu échapper à sa sagacité, fut depuis lors mise hors de doute par nos habiles cliniciens Récamier et Trousseau. Ils démontrèrent de plus que l'asthme nerveux et la migraine, sous un masque et des noms différents, ne reconnaissaient pas d'autre filiation. Seulement ils firent ressortir en même temps cette vérité consolante que si les divers membres de cette famille pouvaient prendre alternativement possession de nos tissus, il était sans exemple qu'ils le fissent collectivement. Trousseau, dans sa clinique si intéressante, aimait à rappeler un exemple remarquable de cette bizarre alternance. « J'ai, disait-il, un ami qui est devenu de très-bonne heure sujet à des attaques d'asthme et de goutte. Lorsqu'il éprouve un mouvement fluxionnaire du côté des articulations, il respire à merveille, et quand l'oppression et la suffocation s'emparent de lui, ses jointures sont indemnes. Enfin, lorsqu'il a des coliques néphrétiques et qu'il urine beaucoup de sable, il n'a ni goutte ni asthme.

NATURE DE LA GOUTTE

Peut-être serait-ce ici le lieu d'exposer succinctement notre manière de voir sur la nature de la goutte ; mais le développement de cette thèse, qui n'offre aucun intérêt pratique, nous entraînerait au-delà des limites d'une simple notice. Aussi bien toutes les questions qu'elle soulève sont loin encore d'être élucidées, à en juger par les hypothèses plus ou moins ingénieuses que M. Sée passe au creuset de sa sévère critique dans son dernier travail. Si nous avions à faire un choix parmi ces hypothèses, nous nous rallierions sans hésiter à celle qui ne voit dans la goutte qu'une exagération ou plutôt une déviation de la fonction qui préside à la formation de l'acide urique, une uricémie, en un mot, ce qui cadre parfaitement avec notre définition. Et cela est si vrai, que le jour où, par une puissante modification constitutionnelle, il nous est possible de ramener cette fonction au type normal et de la régulariser, nous voyons les phénomènes de la goutte disparaître pour faire place à tous les attributs de la santé.

Mais laissons là cette question encore si controversée pour en aborder une autre qui ne l'est guère moins, quoiqu'elle dût être fixée depuis longtemps par l'observation clinique. Il s'agit de savoir jusqu'à quel point et dans quelles limites il convient de traiter la goutte.

Nous avons cité plus haut cette opinion d'un auteur d'après lequel la goutte ne serait autre chose que l'élaboration d'une cause morbide inconnue dans sa nature. Or, troubler cette élaboration mystérieuse par une intervention peut-être intempestive, n'est-ce pas s'exposer à entraver les efforts de la nature médicatrice, ce *pharmacum naturæ* du grand praticien anglais ? Ne vaut-il pas mieux, pour parler plus clairement, conserver une maladie compatible avec la vie que de provoquer ou de préparer l'éclosion d'une autre maladie qui le serait infiniment moins?

Il y a longtemps que cette doctrine a cours dans la science, et il faut convenir que, dans certaines formes de goutte, chez les vieillards, elle a parfois sa raison d'être.

Est-ce à dire que, dans toutes les autres formes, on doive s'incliner devant ses arrêts et laisser le mal à sa nature envahissante, au lieu de chercher à l'enrayer dans ses progrès? Par voie de conséquence, il s'ensuivrait qu'on n'oserait plus toucher aux maladies chroniques de la peau ; que les affections exanthématiques, telles que la variole, la rougeole et la scarlatine, par des raisons tout aussi spécieuses, devraient nous trouver désarmés, témoins impassibles de leurs évolutions spontanées, sous peine de provoquer des représailles souvent plus redoutables que la maladie elle-même.

Un tel système rigoureusement appliqué ne tend à rien moins qu'à ériger en loi la nécessité de la médecine expectante, ce qui équivaudrait presque à la suppression de la médecine. Je ne sais pas si les malades y perdraient, mais je sais bien qu'en ce qui concerne la goutte, il est de notre devoir de protester contre l'extension d'une semblable doctrine, surtout depuis l'application de la nouvelle méthode de traitement.

Autant, selon notre humble avis, on est tenu à de sages réserves pour ces affections particulieres, mal définies, qui créent chez les vieillards des habitudes pathologiques, selon l'ex-

pression de Trousseau, autant il faut se tenir à distance des théories surannées de rétrocession.

Nous sommes heureux de voir notre opinion sur ce point étayée de la grande autorité de M. G. Sée, qui dit que dans vingt-un cas qu'il a pu suivre, il ne lui a pas eté donné une seule fois de constater la moindre rétrocession de la goutte vers les organes internes. Est-ce assez précis, quoique peu d'accord avec les affirmations contraires de Sydenham et de Trousseau?

LE RÉGIME

Selon nous et la plupart des auteurs qui ont écrit sur la goutte, le régime est le plus puissant auxiliaire du traitement de cette affection. Il est clair qu'on ne procédera pas chez les pléthoriques, les hommes sensuels, habitués de longue date à la bonne chère, à l'oisiveté, comme chez l'employé casanier, à la fibre molle, au sang dépourvu de plasticité. Dans le premier cas, on doit pousser avant tout à la désassimilation par un régime approprié et les exercices physiques; dans le second, où la goutte atonique semble prédominer, restituer à l'organisme les moyens de résistance qui lui font défaut.

En effet, les *ingesta*, ou tout ce qui relève des fonctions digestives et assimilatrices, jouent un rôle si prépondérant dans le retour périodique et l'intensité des accès, qu'une bonne diététique s'impose tout d'abord aux malades soucieux de leur guérison. Nourrir sa goutte est une vérité qui a toute la force d'un axiome. Or, nourrir sa goutte, il est à peine besoin de le rappeler, c'est se nourrir soi-même de substances éminemment azotées, albuminoïdes qui exigent de larges combustions. Alors si les sécrétions et les exhalations ne redoublent pas d'énergie, il y a rupture d'équilibre entre la production et la consommation, il y a la goutte qui, en fin de compte, n'est autre chose qu'une réaction de l'organisme sous la forme la plus propre, sinon la moins douloureuse, à sauvegarder l'individu. N'est-ce pas encore ici le cas d'admirer la sage prévoyance de la nature qui puise dans le torrent circulatoire et charrie au-dehors, par nos divers émonctoires, certains produits hétérogènes qui pourraient, à un moment donné, troubler le jeu régulier de nos organes?

Il n'y a pas que l'alimentation trop azotée qui, en dehors de l'hérédité, soit de nature à provoquer le retour des accès ou à les faire naître chez ceux qui en avaient toujours été exempts. Les travaux excessifs de cabinet, l'abus des plaisirs et des veilles qui poussent à l'exaltation des facultés ou des passions; en un mot, tout ce qui déprime, énerve ou surexcite, doit être rangé parmi les causes prochaines ou déterminantes de la goutte. Aussi, n'hésitons-nous pas, dans l'intérêt de nos goutteux, à demander le plus pour obtenir le moins. « Ils voudraient tout employer, dit Ferrus, quand leurs douleurs se renouvellent, et renoncent aux soins les plus faciles quand ils ont obtenu de l'allégement. » N'est-ce pas ainsi que les choses se passent le plus souvent?

Du reste, la goutte a eu de tout temps ses incurables qu'on pourrait appeler *volontaires*. Rares sous l'austère république romaine, cette sorte de goutteux devint fort commune à Rome lorsque Auguste, vainqueur, ramena à sa suite tous ces affamés de luxe et de plaisirs, gorgés des dépouilles de l'Orient. Que pouvaient contre l'entraînement général tous les conseils et la polypharmacie des Galien de l'époque? C'est probablement là ce qui nous a valu le vers célèbre d'Ovide sur l'incurabilité de la goutte :

Tollere nodosam nescit medicina podagram.

Sans remonter si loin, les choses ne se passaient guère autrement sous la Régence et le Directoire, à ces époques de transition où le plaisir sans frein était de règle. De nos jours même, parmi les plus illustres et les plus admirés, combien n'en est-il pas qui bravent ses attaques au sein de l'épicuréisme le plus raffiné en attendant l'heure du réveil et des tardives réflexions?

Nous sommes donc fondé à dire que la goutte est un ennemi avec lequel il faut sérieusement compter, et qu'elle réserve parfois des surprises inattendues à ceux même qui l'observent avec le plus d'attention. Explique qui pourra ces étranges évolutions d'une seule et même maladie, cette *élaboration douloureuse* à la surface comme dans la profondeur de nos

tissus, qui étreint aujourd'hui le poumon jusqu'à la suffocation (asthme goutteux), demain la tête comme si elle allait éclater (migraine), provoque ces douleurs néphrétiques intolérables gravelle), et promène alternativement ses effets dans les systèmes les plus divers de l'économie! Aussi, pénétré des graves perplexités que cause au praticien un état morbide aussi mobile qu'insidieux, l'auteur d'un excellent Mémoire sur la goutte, Pierre Desault, disait-il : « Dès que je suis appelé pour voir un malade sujet à la goutte, atteint de quelque autre maladie que ce puisse être, sauf les contagieuses, je ne perds jamais de vue la goutte, et je soupçonne et j'examine avec une grande circonspection si l'humeur de la goutte ne joue pas un rôle sous le masque de la maladie dont il paraît atteint. »

Ce sont là de sages réflexions qui ne doivent jamais être perdues de vue dans la pratique.

TRAITEMENT

Lorsqu'on aborde ce point de l'histoire de la goutte, on est surpris du ton d'assurance qu'on remarque chez la plupart des auteurs pour attribuer à leur méthode des avantages dont elle semble avoir le privilége. Et pourtant, au fond de chacune de ces méthodes, sous des formules plus ou moins déguisées, que voyons-nous presque toujours? Le colchique qui fait la base de tous les traitements, comme l'opium celle de tous les sirops pectoraux; le colchique, qui depuis Paul d'Egine et sous le nom d'*Hermodacte*, jusqu'à Storckes qui l'employa le premier sous son nom actuel, n'a cessé d'entrer dans les compositions antiarthritiques les plus recommandées. L'histoire du colchique serait donc, à vrai dire, l'histoire du traitement de la goutte depuis son origine jusqu'à nos jours.

Comme, en nous livrant à l'étude de la goutte et de son traitement, nous n'avions nullement la prétention d'innover, mais seulement de profiter de l'expérience acquise, nous nous adressâmes tout naturellement au colchique, imitant en cela l'exemple de Scudamore, qui, tout en le regardant comme un remède très-incertain et quelquefois même dangereux, l'a néanmoins beaucoup employé. Le colchique, en effet, possédant, entre autres propriétés, celle d'agir rapidement sur l'élément douleur qui, nous l'avons dit, joue un rôle si important dans la goutte, il était indiqué de le préférer à tant d'autres remèdes qui, s'ils n'ont pas ses inconvénients, sont loin aussi d'avoir ses avantages. Mais de là à partager l'engouement d'Everard Home, qui, après s'en être servi pour lui-même pendant dix-huit mois, le considérait comme un spécifique, ou, comme Fiévée, qui comparait ses effets dans la goutte à ceux du quinquina dans la fièvre intermittente; de là, disons-nous, à une confiance absolue, il y avait toute la distance qui sépare une probabilité d'une certitude. C'est dire qu'avec le temps nous espérions quelque chose de mieux. Notre espoir ne tarda pas à être à peu près réalisé. Il parut en 1855 un Mémoire excellent de MM. Bonjean et Socquet, établissant la grande efficacité des benzoate et silicate de soude dans le traitement de la goutte et du rhumatisme. C'était encore à essayer. C'est ce que nous fîmes avec le plus louable empressement. Nous devons à la vérité de déclarer que de tous les moyens employés par nous jusque-là, nous n'en connaissions pas dont les effets fussent plus sûrs, plus durables et moins dangereux. Nous ne disons pas plus prompts, car, sous ce rapport, le colchique leur était incontestablement supérieur. Mais en les associant, nous pûmes obtenir de bons et légitimes succès. Sans croire que la science avait dit son dernier mot sur ce point, nous pensions être pour longtemps encore en possession du seul agent thérapeutique qui répondît à nos besoins, lorsque les journaux étrangers retentirent à l'envi des éloges de l'acide salicylique et de ses composés dans le traitement des mêmes maladies où les benzoate et silicate de soude nous paraissaient le plus souvent indiqués. Le monde médical s'émut : M. Germain Sée, l'illustre professeur de clinique, institua des expériences publiques dans son hôpital, et poursuivit une enquête sévère dans sa pratique civile sur tous les faits articulés dans les journaux. Quand cette enquête lui parut assez concluante, et qu'il eut réuni un faisceau d'observations suffisant pour forcer les convictions, il lut en pleine Académie, aux mois de juin et de juillet derniers, un Mémoire qui eut un immense retentissement (1).

---

(1) Voir dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville ce Mémoire reproduit *in extenso*, numéro d'août 1877. Prix de ce numéro : 2 francs.

Devant cette magistrale communication, nourrie de faits indiscutables, le doute n'était plus permis. Quand une pareille autorité a parlé, il nous semble qu'il n'y a plus qu'à s'incliner. Chacun, dans la mesure de ses forces, est tenu de répandre la bonne nouvelle. Cest ce que nous allons essayer de faire en analysant brièvement les principaux passages de son Mémoire.

Le médicament employé au cours de ses expériences a été le salicylate de soude à la dose de 5 à 10 grammes par jour en solution dans l'eau.

Un premier point qui ressort d'une façon incontestable de toutes ses observations, c'est l'admirable propriété que possède ce médicament d'amener la cessation rapide des douleurs, puis la diminution des fluxions articulaires et, finalement, la guérison des attaques en trois ou quatre jours.

Citons des faits.

M. Sée a traité sept malades atteints de goutte aiguë : le premier, âgé de cinquante-quatre ans, avait la goutte depuis vingt ans. Les accès revenaient trois ou quatre fois par an, et n'avaient pas une durée moindre de quatre semaines. Le 15 janvier dernier, la maladie se manifesta avec intensité dans le poignet droit, dans le genou et l'articulation tibio-tarsienne gauches. Les douleurs, le gonflement étaient des plus prononcés. Trois jours de traitement, à 10 grammes de salicylate par jour, suffirent pour amener la disparition des phénomènes indiqués, et rendre leur souplesse aux articulations.

Mêmes résultats sur un artiste célèbre âgé de soixante-quinze ans, sujet depuis trente ans à des accès. Deux jours de traitement — vous avez lu : *deux jours !* — suffirent pour amener la disparition de tous les phénomènes fluxionnaires.

Chez un malade qui avait des tophi nombreux aux doigts et aux genoux, et des attaques très-douloureuses durant habituellement plusieurs semaines, le salicylate fit cesser les douleurs en vingt-quatre heures, et diminuer les tophi d'une manière très-marquée au bout de quelques jours.

Chez un autre malade, traité depuis trois ans sans succès par l'iodure de potassium, il survint un accès très-violent et étendu qui céda en quatre jours. — Toutes les autres observations, et elles sont nombreuses, présentent la plus parfaite analogie.

Voilà pour la goutte aiguë.

Arrivons maintenant aux observations de goutte chronique.

Chez tous les malades qui en font l'objet, la maladie occupait et immobilisait depuis plusieurs mois, et même chez deux d'entre eux depuis *trois ans,* toutes les jointures des membres inférieurs, et y produisait des douleurs vives par le moindre mouvement et même au repos. Toutes les articulations présentaient une *tuméfaction considérable,* avec rétraction des membres, empâtement de tous les tissus périarticulaires. Chez cinq d'entre eux, la chose était poussée à tel point dans les phalanges des doigts, que la préhension des objets et l'écriture étaient impossibles ; chez deux existait une demi-ankylose de l'épaule et du coude d'un côté ; enfin, sur dix, tophi nombreux disséminés. Tous les moyens avaient été mis en usage sans succès. La médication par le salicylate s'offrait donc ici dans les conditions les plus défavorables ; eh bien ! tous ces malades ont éprouvé, dès les premières doses, un soulagement aussi prompt, une disparition aussi rapide des douleurs que dans la goutte aiguë.

Voilà pour la goutte chronique. Passons maintenant aux rhumatismes aigu et chronique.

Le total est de cinquante-deux observations. Chez tous la durée de l'attaque n'a pas dépassé trois jours. Les douleurs ont cessé en dix-heures, la fluxion articulaire a cédé au bout d'un à trois jours. Ici, comme plus haut, j'aurais pu me borner à citer un seul fait : *ab uno disce omnes.* Mais continuons.

Dans le rhumatisme chronique, le succès fut invariablement le même, avec quelque différence dans la durée du traitement.

Il y a plus : dans les arthrites déformantes, le rhumatisme noueux, qui sont depuis longtemps réputés incurables, la même médication produit des résultats inespérés.

A ceux qui devant des affirmations aussi positives émanant d'un de nos plus éminents cliniciens, et réunissant les plus sérieuses garanties de véracité, à ceux-là qui douteraient encore, M. Sée dit simplement : « Ma réponse est dictée par cette sage réflexion d'un de nos

plus grands cliniciens, Chomel, qui demandait, pour être convaincu, qu'on lui montrât trente à quarante malades guéris en quatorze jours : j'en montre cinquante-un sur cinquante-deux guéris en deux ou trois jours.

Disons-le : tous ces faits parfaitement avérés sortent tellement de la règle ordinaire qu'ils seraient à peine croyables s'ils n'étaient attestés par la plus grande autorité médicale, s'ils ne s'étaient passés en présence d'une foule de témoins fort compétents, et n'avaient la sanction de l'aréopage devant lequel ils ont été publiquement exposés.

Il n'y a pas de scepticisme qui puisse tenir devant une telle accumulation de preuves dont Voltaire lui-même se serait contenté pour croire à un miracle.

N'avions-nous donc pas raison de dire en commençant que c'était là une véritable conquête médicale, conquête pacifique, celle-là, et qui ne fera que du bien à l'humanité?

Un autre mérite secondaire de ce médicament, mais qui n'est cependant pas à dédaigner, c'est sa grande facilité d'administration (1), attendu qu'il se dissout parfaitement dans l'eau, qu'il n'a ni odeur ni saveur, si ce n'est un goût légèrement sucré, et que de plus il est d'un prix assez modéré (2). Aussi l'a-t-on déjà surnommé le *sulfate de quinine des pauvres*. Est-ce à dire qu'il réunirait à ses autres propriétés, déjà si nombreuses, celle de l'anti-périodique par excellence? Rien encore n'autorise positivement à le penser, mais rien non plus n'infirme cette prétention. Il faut attendre que les faits aient prononcé.

D'autres se chargeront de signaler ses légers inconvénients, car, quel médicament n'a pas les siens? N'avons-nous pas l'ivresse quinique, l'ivresse iodique, le narcotisme, sans parler d'une foule d'autres formes d'intoxication passagère? Nous aurons donc, en forçant un peu les doses, l'ivresse salicylique, la plus inoffensive des ivresses ; mais, à part cela, qu'on nous cite un seul médicament qui ait conquis plus rapidement les sympathies publiques! Aussi, nous ne pouvons nous défendre d'un sentiment d'admiration pour ce nouveau venu qui entre de plein pied dans le monde médical par la grande porte du succès et sous le patronage d'une haute probité scientifique.

« Nous n'employons ce médicament que depuis peu de temps, dit le docteur Brémond, et il nous a donné, dans la seule année 1877, plus de douces satisfactions que nous n'en avions éprouvées depuis notre entrée dans la famille médicale. Le bonheur, trop rare, hélas! que ressent le praticien quand il entend une voix émue lui dire : Vous avez mis fin à mes souffrances! nous le goûtons souvent à présent. »

Puissent tous ses confrères avoir souvent l'occasion d'en dire autant!

Désormais, les goutteux n'ont donc plus aucun prétexte à alléguer pour demeurer cloués sur leur lit de douleur.

A ceux qui douteraient encore, nous dirons : essayez!

C'est ce que notre goutteux héréditaire, qui, depuis sa guérison, n'a éprouvé aucune rechute, ne cesse de répéter avec nous.

---

(1) Voici, d'après M. G. Sée, le meilleur procédé pour administrer ce sel.

Dans la goutte aiguë, je fais prendre, dit-il, comme dans le rhumatisme aigu, 8 grammes de salicylate par jour; je formule ainsi : 30 grammes de salicylate de soude dans 300 grammes d'eau, solution dont on prendra quatre cuillerées par jour (chaque cuillerée de solution dans un verre d'eau). Après la cessation de la douleur, je diminue d'une cuillerée, pendant huit à quinze jours, j'ordonne trois cuillerées, puis deux par jour.

Dans la goutte chronique, je commence par trois cuillerées par jour, sans les dépasser; je continue ainsi jusqu'à ce que les engorgements aient diminué et que les douleurs aient cessé, puis je prescris deux cuillerées pendant un temps indéterminé. De cette façon, on évite les rechutes, presque à coup sûr. Si le traitement doit être prolongé, il est bon de donner le médicament au moment des repas; s'il produit des nausées, il est utile de le délayer dans l'eau de Vichy ou dans l'eau de Seltz, ou bien encore de prescrire une cuillerée d'eau-de-vie après l'ingestion du remède. Voilà les règles qui me paraissent les plus sûres pour l'emploi du remède dans le traitement de la goutte. D[r] Q.

(2) Salicylate de soude, procédé Kolbe, cachet du docteur Quesneville, pureté garantie : en flacons de 100 grammes et de 50 grammes. Prix : 6 francs et 3 francs. Rue de Buci, 12, à Paris. D[r] Q.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LE ROLE DES ALCALINS
DANS L'ÉCONOMIE ANIMALE

COMMUNICATION FAITE A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DANS SA SÉANCE DU 9 OCTOBRE 1877

Par M. MIALHE.

Il existe un certain nombre de corps inorganiques qui, bien qu'ils soient administrés à titre de médicaments, appartiennent réellement à la classe des substances alimentaires, et en effet tout composé qui devient partie intégrante de l'organisme doit être compris au nombre des aliments. Ainsi le fer, qui est un des éléments du sang, constitue un aliment véritable; le phosphate de chaux, qui entre dans la composition des matières albuminoïdes et de la charpente osseuse, est aussi un aliment; les bicarbonates alcalins, qui font partie intégrante de ces mêmes matières, et qui, de plus, participent à l'oxydation vitale, appartiennent de même à la classe des aliments; et enfin le sel marin, dont on ne saisit pas au premier abord l'indispensable nécessité, doit également être rangé au nombre des aliments.

« Le chlorure de sodium, dit Lehmann, qui paraît un corps si indifférent et si stable, est un facteur important dans plus d'une réaction de l'économie. Et on le conçoit, si l'on considère que ce sel demeure en proportion constante dans la plupart des liquides de l'organisme, notamment dans le sang, quelque grande et quelque faible qu'en soit la quantité introduite dans l'aliment. » Et, un peu après, Lehmann ajoute : « La proportion de ce sel contenue dans l'organisme est d'ailleurs si exactement réglée, que le sang la conserve même pendant l'inanition et pendant un régime absolument dépourvu de sel, de manière qu'il n'en passe pas la moindre quantité dans les excrétions (1). »

Ainsi, ce que Lehmann a si bien établi au sujet de l'indispensable nécessité d'une proportion constante de chlorure de sodium dans l'organisme, je l'ai également constaté, depuis longtemps déjà, à l'égard des bicarbonates alcalins. Il ne faut pas croire, ai-je dit, que l'alcalinité de l'urine soit due à un phénomène d'élimination, semblable à celui qu'on observe pour beaucoup de substances alimentaires, médicamenteuses ou toxiques et que les bicarbonates alcalins soient pour nos organes des corps étrangers dont ils ont hâte de se débarrasser. Les bicarbonates alcalins ne peuvent être considérés comme des corps étrangers non assimilables pour l'économie; ils font au contraire partie des principes immédiats qui concourent à la formation et à l'entretien de notre organisme. Ils doivent donc demeurer en *quantité suffisante pour l'équilibre des réactions* chimiques, leur proportion ne peut varier sans donner lieu à de graves désordres; mais l'augmentation serait moins funeste que la diminution, parce que les effets de l'augmentation pourraient être balancés par l'abondance des sécrétions, tandis que les effets de la diminution ne trouveraient dans l'économie même aucune compensation.

Le fait de l'indispensable nécessité de la présence constante des alcalis dans les liquides de l'économie animale fut posé pour la première fois, en 1824, par M. Chevreul, seulement ce savant l'attribua aux alcalis caustiques, tandis qu'il faut le rapporter aux bicarbonates alcalins.

« Les liquides alcalins de l'économie animale, dit M. Chevreul, ne sont-ils pas, relativement au gaz oxygène, dans une condition toute différente de celle des liquides acides, lors même que ceux-ci contiendraient des principes identiques à ceux des liquides alcalins ? »

« L'alcali contenu dans le sang n'a-t-il pas de l'influence dans la respiration ? Conséquemment n'y a-t-il pas dans les organes des animaux des corps inorganiques qui ont une activité qu'on est loin de leur accorder (2)? »

Les faits actuellement acquis à la science permettent de répondre à ces deux importantes

(1) Lehmann. *Précis de chimie physiologique animale*, p. 320 et 322. Paris, Victor Masson, 1855.
(2) Chevreul. *Mémoires du Muséum d'histoire naturelle*, 1824, p. 367 et suiv.

questions : oui le rôle des alcalins pour influencer les matières organiques et rendre leur oxydation possible au sein de l'économie animale ne saurait être mis en doute, ainsi que je l'ai démontré dans différents mémoires sur la digestion, l'assimilation et l'oxydation organique ou vitale, successivement présentés, pour la plupart, à l'appréciation de l'Académie des sciences et sanctionnés par elle (1); oui il existe dans les organes des animaux des corps inorganiques qui exercent une activité incontestable, tels sont le fer, le phosphate de chaux, les bicarbonates alcalins, etc.

Appuyé sur ces faits, je vais essayer maintenant de résoudre cette question : Les bicarbonates alcalins, administrés à hautes doses, peuvent-ils donner naissance à une cachexie spéciale désignée sous le nom de cachexie alcaline?

L'action des alcalins était fort mal connue des anciens thérapeutistes; ils avaient seulement constaté que les alcalis proprement dits, c'est-à-dire les alcalis caustiques administrés dans une grande quantité d'eau, rendent le sang plus liquide, qu'ils lui font perdre de sa *concrescibilité*. Ils avaient remarqué en outre que ces agents débilitent à la longue. Mais ils avaient mal apprécié la différence immense qui existe, au point de vue physiologique et thérapeutique, entre un alcali caustique et son carbonate et surtout avec son bicarbonate qu'ils ne connaissaient que très-imparfaitement.

Magendie est, parmi les auteurs modernes, l'un de ceux qui ont le plus attiré l'attention sur l'action des alcalins; mais, trop imbu des idées des anciens, il a cru pouvoir rapporter à l'action des bicarbonates ce qui n'est logiquement applicable qu'à l'action des alcalis caustiques. « L'étude de l'action des alcalins sur les liqueurs animales, dit-il, doit être de la plus grande importance en raison de leur application fréquente en médecine. Certaines eaux minérales, celles de Vichy spécialement, en contiennent beaucoup. Ce serait à tort qu'on prétendrait que le sel de soude qui se trouve dans ces eaux étant *bicarbonaté*, son acidité empêche l'effet funeste que produirait le carbonate, car l'excès d'acide carbonique qui se trouve dans ce sel tend, sous la moindre influence, à l'abandonner, et il est tres-probable que le bicarbonate arrive dans le sang à l'état de *carbonate*; ce qui, du reste, porterait a le croire, c'est qu'on le retrouve dans les urines sous cet état. »

L'assertion de Magendie, en ce qui touche la transformation du bicarbonate en carbonate neutre, est erronée : non-seulement le bicarbonate reste à l'état de bicarbonate dans le liquide sanguin, mais encore le carbonate neutre, lui-même, y est transformé en bicarbonate, et l'un et l'autre de ces sels, sursaturés par l'acide carbonique du sang, arrivent dans l'urine à l'état de bicarbonate, ainsi que je l'ai depuis longtemps démontré.

Partant de la manière de voir que je viens de combattre, Magendie continue en ces termes : « Ces considérations confirment l'idée que toutes les eaux carbonatées *n'agissent que comme de véritables alcalis.* »

Puis il raconte « avoir été témoin des déplorables résultats qui ont été produits chez certaines personnes par l'emploi des alcalins. Il a vu, entre autres, un de nos plus illustres chimistes, voulant détruire des graviers d'acide urique qu'il avait dans la vessie, faire un usage prolongé et excessif de boissons alcalines et en éprouver les accidents les plus graves. Il en était résulté une pneumonie chronique très-fatigante et des taches à la peau qui indiquaient assez, dit-il, que le sang avait été altéré (2). »

Il me semble difficile d'admettre que l'usage de boissons alcalines, même à doses extra-thérapeutiques, ait pu donner lieu d'*emblée* à une pneumonie chronique.

Ce n'est du reste pas la première fois que Magendie blâmait l'abus des préparations alcalines. Dix ans avant, à l'occasion d'une *Note sur l'influence des agents chimiques sur le sang*, que j'avais adressée à l'Académie des sciences (3), ce savant, exagérant la portée physiologique que j'attribuais aux alcalins, que je désignais sous le nom de *fluidifiants*, s'élevait avec force sur le danger de leur action.

C'est à propos de cette Note et des réflexions qu'elle avait suggérées à Magendie, que

---

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 26 mars 1846 et 23 avril 1877.
(2) Magendie. *Leçons faites au C llége de France et recueillies par M. Fauconneau-Dufresne*, 1852.
(3) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, août 1842.

Trousseau, avec l'enthousiasme qui lui était propre et avec ce style insinuant dont il a gardé le secret, établit en principe « que les alcalins, pris en grande quantité, influent sur la composition du sang, le rendent fluide, le décolorent, établissent la cachexie, la pâleur, la bouffissure générale, les hémorrhagies passives, un amaigrissement irréparable, donnant ainsi lieu à des accidents plus graves et plus irrémédiables que ceux de la maladie qu'il s'agissait de guérir et causant autant de mal que l'abus du mercure, de l'iode et des ferrugineux. »

Ces considérations sont parfaitement justes en ce qui touche les alcalis caustiques, et c'est, sans doute, ce qui a conduit Magendie à établir en principe que toutes les eaux *carbonatées n'agissent que comme de véritables alcalis.* Mais elles sont loin d'avoir la même valeur à l'égard des alcalis bicarbonatés; les premiers, en effet, sont doués d'une action locale ou de contact, ils exercent sur les matières albuminoïdes une dissolution véritable, tandis que les seconds, qui sont dépourvus de toute action locale, n'agissent qu'à titre de simples fluidifiants.

Cette remarque me conduisit à m'inscrire le premier contre les conclusions formulées par Trousseau; à cet effet je publiai dans l'*Union médicale*, en 1847, une Note dont je crois devoir rappeler ici quelques paragraphes :

« Dans l'état physiologique, les trois principales humeurs de l'économie animale, le chyle, la lymphe, le sang, sont alcalins; leur somme de base alcaline est beaucoup plus considérable que la somme d'acide contenue dans les autres humeurs du corps humain. C'est dans un milieu alcalin que s'accomplissent les réactions chimiques qui président aux phénomènes les plus importants de l'existence : digestion, absorption, sécrétion, oxygénation, etc Cet ordre de choses peut changer sous l'influence de l'alimentation, des habitudes, des maladies, des médicaments. Les sécrétions naturellement alcalines peuvent devenir neutres et même acides; et les sécrétions naturellement acides peuvent devenir neutres et même alcalines; par ces transformat ions elles indiquent la nature chimique du milieu où elles puisent. Or, ce milieu ne peut changer sans déterminer de graves désordres dans l'économie; il est donc d'une grande importance de maintenir et de ramener les humeurs vitales à leur état normalement chimique.

« Les alcalis en raison de leur importance dans les phénomènes naturels d'absorption, d'oxydation des substances sucrées et amyloïdes, des substances grasses, des matières résineuses, sont en tête des médicaments les plus utiles et les plus usités : ils maintiennent le sang dans le degré de viscosité nécessaire, activent la circulation, dissolvent les principaux éléments (albumine, fibrine) qui forment la base de la plupart des engorgements; fluidifient les éléments de la bile, les empêchent de s'épaissir, de se concréter, de former des calculs; raniment et régularisent les digestions intestinales, facilitent les sécrétions; saturent les acides qui, prenant naissance dans l'économie, pourraient, par leur excès, occasionner des maladies (telles que le pyrosis, la goutte, le rhumatisme, etc.) ou des dépôts insolubles (tels que les calculs urinaires, les matières tophacées, etc.).

« La médication alcaline convient dans tous les cas de pléthore, d'accumulation de principes nutritifs, d'excès d'acides, engendrés par l'alimentation azotée, l'inaction, le défaut de sueurs, l'abus des alcooliques, etc. Elle est parfaitement supportée, même à doses élevées et longtemps prolongées, par les goutteux, les graveleux, les diabétiques. Mais elle est inapplicable, et même funeste, dans les cas d'anémie, d'affaiblissement, d'altération des humeurs, d'alcalinité exagérée, une alimentation exclusivement végétale et souvent insuffisante.

« C'est à l'ignorance ou à l'oubli de ces faits importants que doivent être rapportés les effets fâcheux produits par les médicaments alcalins. »

Tel est le langage que je tenais en 1847 au sujet de la médication alcaline. Ai-je été trop loin, je ne le pense pas.

C'est ainsi que l'un de nos collègues les plus autorisés, M. Durand-Fardel, n'a cessé de répéter que jamais à Vichy on ne voit se développer cette cachexie alcaline, ce cortége d'accidents qui constitueraient non plus une médication, mais un véritable empoisonnement. De plus, dans un travail lu à la Société d'hydrologie médicale en 1867, il a franchement déclaré qu'il considérait la *cachexie alcaline* comme une des plus grandes erreurs thérapeutiques de notre époque, mais en reconnaissant, toutefois, qu'il existe un état constitutionnel qui contre-indique formellement l'emploi des eaux de Vichy : c'est l'hydrémie.

C'est ainsi encore qu'un autre de nos collègues non moins habiles, M. Willemin, proclame, en se basant sur une expérience de plus de vingt années, que l'usage modéré des eaux alcalines, loin d'être débilitant, est au contraire fortifiant chaque fois qu'il s'applique à une affection dépendant d'un trouble des fonctions digestives. Il exprimait récemment encore cette opinion dans la *Revue d'hydrologie médicale* (18e année, p. 91), lorsqu'il disait, à propos d'un Mémoire de M. Boucomont sur le traitement des affections arthritiques :

« Faudra-t-il longtemps encore voir dresser devant nous le fantôme de la déglobulisation produite, je ne dirai pas par l'abus des eaux de Vichy tel qu'il a pu se commettre jadis, mais par l'usage modéré de ses sources, reconstituantes au premier chef quand elles sont destinées à combattre un trouble fonctionnel de l'appareil digestif? »

La pratique journalière de Vichy démontre, nous disait encore tout dernièrement M. Willemin, cette action fortifiante, déjà mise en lumière par Petit, quand il affirmait « qu'il est peu d'affections contre lesquelles les eaux de Vichy aient un effet salutaire plus assuré que contre la chlorose » (1).

Pour M. Willemin donc, le fait de la reconstitution des forces par l'usage modéré des eaux bicarbonatées sodiques, soit en boissons, soit en bains, qu'il prescrit de courte durée, est chose expérimentalement démontrée.

Voici enfin qu'un jeune confrère, élève distingué des hôpitaux de Paris et de M. Claude Bernard, M. Z. Pupier, a été conduit, par suite de recherches expérimentales sur les animaux, aux conclusions suivantes :

« En résumé, dit-il, les alcalins pris en dehors des maladies organiques ne produisent pas d'anémie; leur action tend plutôt à augmenter le nombre des globules rouges, à élever la température et le poids du sujet, à favoriser les phénomènes trophiques.

« Dans le cas de lésions interstitielles, ils entraîneraient vers l'anémie en développant l'évolution morbide.

« On peut donc concilier les faits, en apparence contradictoires, de l'observation clinique et conserver aux alcalins leur action univoque (2). »

Et que l'on ne pense pas que c'est à Vichy seulement que la cachexie alcaline a été mise en doute; voici comment s'exprime à ce sujet M. le docteur Charvet, lauréat de la Faculté de médecine de Paris, médecin consultant à Vals :

« Il est des conditions organiques, dit-il, qu'il ne faut pas oublier, et dans lesquelles l'emploi des eaux alcalines produit des troubles généraux, sans qu'il y ait excès dans les doses ni dans la durée du traitement. Parmi ces conditions, les plus générales sont : l'enfance et l'état fébrile. Cette excitation des fonctions est à redouter aussi dans certaines maladies chroniques, comme les affections du cœur ou des vaisseaux, du poumon, les apoplexies, les ossifications artérielles, les affections des centres nerveux, etc.

« *Quant à l'anémie alcaline de Trousseau*, son existence même a été niée, avec toute raison, par la plupart des auteurs contemporains (3). »

Je viens de démontrer par des considérations de chimie physiologique, et par un exposé de résultats cliniques, que les bicarbonates alcalins administrés à des doses convenables ne sauraient avoir sur l'organisme aucune action fâcheuse; je vais maintenant aller plus loin et prouver par des faits que ces composés salins, ingérés à doses extra-thérapeutiques, peuvent être, au moins quelquefois, inoffensifs et parfois même salutaires.

La première observation que je vais rapporter est de l'un de nos collègues; cette observation a été prise sur lui-même :

Atteint en 1865 d'un pyrosis des plus intenses et des plus pénibles, qui avait fini par empêcher toute digestion, il essaya de se traiter par le bicarbonate de soude; pendant dix-huit mois, il prit tous les jours de 8 à 10 cuillerées de bicarbonate contenant chacune 3 grammes. Il prenait ce sel délayé dans un verre d'eau; aussitôt la douleur hypogastrique disparaissait

(1) Petit. *Du mode d'action des eaux de Vichy*, 1850, p. 120.

(2) Z. Pupier. *Action des eaux de Vichy sur la composition du sang*. Paris, G. Masson, 1875.

(3) H. Charvet. *Le diabète sucré du docteur Arnaldo Cantani*, traduit et annoté par le docteur H. Charvet 1876, p. 437.

et il lui semblait, pour ainsi dire, que son estomac était transformé en un véritable générateur d'acide carbonique. Tout le temps qu'il a suivi ce traitement ses urines ont été presque toujours alcalines, troubles, abondantes et peu colorées. — Il n'a point éprouvé d'effet laxatif, son sang n'a subi aucune fluidification et il n'a jamais eu la plus légère hémorrhagie. Pendant ces dix-huit mois il a ingéré en tout 8 kilogrammes de bicarbonate de soude.

La seconde observation est tirée du Mémoire de M. Z. Pupier, dont je viens de citer les conclusions.

M. Z... âgé, de quarante-sept ans, absorbe depuis vingt-huit ans la dose quotidienne de 16 à 20 grammes de bicarbonate de soude. Les seules interruptions du médicament correspondent aux périodes accidentelles de maladies aiguës, cinq semaines en 1861, trois mois en 1868.

Les tentatives de suspension n'ont jamais réussi. Notons cette particularité : le sel devient instinctivement répulsif dès que le moindre malaise fébrile est ressenti. Loin d'offrir les signes décrits de l'anémie alcaline, M. Z... conserve tous les attributs d'une santé plutôt pléthorique. La numération constate, en effet, une proportion très-forte d'hématies, 5,406,000 (1).

Enfin, la troisième observation m'a été communiquée par le frère du malade qui en est l'objet.

A la suite d'une fièvre typhoïde, M. X..., atteint d'une dyspepsie acide des plus prononcées, a pris 100 à 120 grammes de bicarbonate de soude par jour pendant trois années, c'est-à-dire environ 120 kilogrammes dans cet espace de temps,

On est tout d'abord effrayé en songeant à l'énorme proportion de bicarbonate sodique qui a été ingérée par ce malade; mais, en réfléchissant, on voit que la somme de bicarbonate introduite dans le torrent circulatoire a dû être beaucoup moindre que l'on n'est d'abord porté à le croire, et, en effet, une grande partie du bicarbonate de soude a dû forcément échapper à l'absorption et aller se perdre dans les déjections alvines.

Les considérations physiologiques suivantes, que j'emprunte au professeur Liebig, ne laissent aucun doute à ce sujet :

« L'influence que les sels exercent en général sur la secrétion de l'urine, dit cet illustre chimiste, mérite à un haut degré l'attention. C'est une observation très-commune que, chez les individus sains, l'ingestion d'eau de source fraîche est très-promptement suivie d'une émission d'urine. Si l'on boit à de courts intervalles dix verres, et chaque fois six à huit onces d'eau (ne contenant pas plus de $^1/_{500}$ de sel), il en résulte après le second verre, au bout de dix minutes environ, une émission d'urine colorée comme à l'ordinaire, et en une heure et demie on a ordinairement huit à neuf émissions d'urine; la dernière est limpide et incolore comme de l'eau de source, et n'en diffère que peu par les proportions de sel. Il y a des individus qui peuvent boire de cette manière six à huit pots d'eau l'un après l'autre.

« Il n'en est plus du tout de même avec de l'eau dont la proportion de sel est égale à celle du sang; si l'on ajoute à l'eau de source seulement $^1/_{100}$ de chlorure de sodium, il n'y a encore aucune émission d'urine au bout de deux heures, lors même qu'on a bu trois à quatre verres de cette eau; il est presque impossible de boire plus de trois verres d'une pareille eau salée, car elle pèse sur l'estomac comme si les vaisseaux n'avaient pour elle aucune facilité d'absorption, évidemment parce que le liquide à l'intérieur (le sang) et à l'extérieur (l'eau salée) des canaux ne manifestent physiquement, par endosmose ou exosmose, aucune action l'un sur l'autre.

« L'eau présente une troisième action lorsqu'elle contient un peu plus de sel que le sang, comme, par exemple, les eaux salines ordinaires, même faibles; car dans ce cas, non-seulement il ne s'opère aucune sécrétion d'urine, mais de l'eau sort des canaux sanguins pour se répandre dans le canal intestinal et sortir du corps avec la dissolution saline par le rectum; il en résulte une purgation accompagnée de soif, pour peu que la dissolution soit concentrée.

« Si l'on admet qu'une certaine quantité de sel est absolument nécessaire pour le sang normal, on peut conclure de ces observations qu'il est facile à chacun de constater sur lui-

(1) Z. Pupier. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 3 mai 1875.

même que la nature physique des tissus ou des canaux sanguins oppose un obstacle à chaque augmentation ou diminution de la proportion de sel dans le sang, qu'ainsi elle ne peut s'élever au-dessus, ni rester au-dessous d'une certaine limite. Les liquides qui contiennent plus de sel que le sang sortent par le rectum sans être absorbés; s'ils contiennent moins de sel que le sang, ils parviennent dans la circulation; ils se chargent, dans leur élimination par les voies urinaires, de toutes les substances et de tous les sels solubles qui n'appartiennent pas à la constitution du sang, et il finit par ne plus rester que ceux qui se trouvent en combinaison chimique avec les principes du sang, et qui ont par conséquent tout à fait perdu leur propriété d'être excrétés par les reins (1). »

Il est donc permis, en se basant sur les considérations que je viens de rapporter, d'admettre comme un fait incontestablement établi *que la nature des tissus et des canaux vivants oppose un obstacle invincible à chaque augmentation ou diminution de la proportion de sel dans le sang;* que cette proportion ne peut ni s'élever au-dessus ni rester au-dessous d'une certaine limite. Ainsi, toutes les fois qu'un liquide introduit dans l'économie contient plus de sel que le sang, l'excès de ce sel doit s'échapper par le rectum : c'est ce qui arrivait aux trois personnes dont j'ai rapporté les observations, et surtout à celle qui prenait 100 à 120 grammes de bicarbonate de soude par jour. Tandis que lorsqu'un liquide ingéré dans l'estomac renferme moins de sel que le sang, l'excès d'eau doit être éliminé par les urines; c'est ce qui arrive aux buveurs d'eau de Vichy, cette eau minérale contenant une proportion de sel près de moitié moins grande que celle qui existe dans le sang.

De ce qui précède il résulte qu'il n'est pas possible de s'alcaliser à volonté, puisque lorsqu'on ingère une très-forte dose de bicarbonate de soude ou quand on boit une grande quantité d'eau alcaline, la proportion de bicarbonate alcalin qui pénètre dans le torrent circulatoire est *sensiblement* la même et que toujours ou presque toujours cette proportion de sel alcalin est impuissante à déterminer la cachexie alcaline. Et, en effet, sauf dans les cas pathologiques signalés par les auteurs, et que j'ai rapportés, comment pourrait-on logiquement supposer que l'alcalisation sanguine puisse être assez marquée pour pouvoir donner lieu aux graves désordres physiologiques qui lui sont reprochés, alors qu'on songe que les bicarbonates alcalins font partie intégrante de la constitution du sang; que l'on constate que l'urine des malades soumis au traitement alcalin est, en général, moins alcaline que l'urine normale des herbivores? Ce qui prouve bien, du reste, que l'urine humaine n'est alors qu'exceptionnellement aussi alcalisée que celle des herbivores, c'est que ce n'est que dans des cas tout à fait rares qu'elle se trouble, peu de temps après son émission, à la manière des urines jumenteuses des herbivores. — Ai-je besoin d'ajouter que ce trouble est le résultat du dégagement d'acide carbonique libre qui existe dans ce cas dans le liquide urinaire et de la transformation des bicarbonates de chaux et de magnésie qu'il renferme en carbonates neutres insolubles?

Après avoir démontré, d'une part, que les bicarbonates alcalins font partie intégrante constitutive des éléments albumineuv de l'économie, et, d'autre part, qu'il n'est pas possible de s'alcaliser au delà d'un certain degré, doit-on admettre qu'après un traitement alcalin l'économie n'est pas plus alcalisée qu'avant le traitement? Non sans doute; soit qu'il existe des albuminates alcalins neutres et des albuminates alcalins basiques, comme il existe des phosphates alcalins neutres et des phosphates alcalins basiques, ou, soit que la trame organique reste longtemps imbibée de bicarbonates alcalins non combinés, toujours est-il qu'après un traitement alcalin l'organisme a en sa possession une certaine proportion d'alcali en réserve, fait qui explique pourquoi les thérapeutistes hydrologues ont pu établir que les eaux bicarbonatées sodiques sont douées d'une *action à longue portée*, et pourquoi Pelouze a été amené à me dire un jour : « Je ne déciderai pas si la théorie de la destruction du sucre dans l'organisme, que vous soutenez, est vraie ou fausse, mais ce que je puis affirmer c'est que j'ai été témoin à Vichy de la disparition du sucre dans les urines d'un bon nombre de diabétiques soumis à leur action, et de plus que chez certains d'entre eux le sucre n'avait

(1) J. Liebig. SUR LA CONSTITUTION DE L'URINE DE L'HOMME ET DES ANIMAUX CARNIVORES : *Journal de pharmacie;* 1844, t. VI, p. 279 et 280.

pas reparu plusieurs mois après la cessation du traitement : il semblait que leur économie avait fait, en quelque sorte, une provision de santé ».

Le fait signalé par Pelouze, et qui est indéniable, explique pourquoi les diabétiques qui ont leur vue affaiblie la récupèrent sous l'influence d'un traitement alcalin. On sait que Rollo, Dobson, Mac-Grégor, Thomson, etc., ont constaté que, dans cette affection, le sérum du sang et celui des autres humeurs de l'économie, y compris celles de l'œil, au lieu d'être transparent, comme dans l'état de santé, est, au contraire, opalin, d'une transparence laiteuse; et l'on sait aussi que Denis a expérimentalement démontré que les liquides albumineux ne sont transparents qu'autant qu'ils sont combinés avec une quantité suffisante de base alcaline.

En résumé, il convient d'admettre, sans la moindre réserve, que l'on ne peut pas s'alcaliser à volonté, mais que l'on peut cependant s'alcaliser dans une certaine mesure et que cette alcalisation, en quelque sorte extra-physiologique, commande l'attention des praticiens, car ils peuvent en tirer parti dans le traitement d'un certain nombre d'affections morbides.

L'alcalisation physiologique, dans toute la série animale, doit être surtout rapportée au bicarbonate de potasse ou au bicarbonate de soude; le bicarbonate de potasse a pour origine la destruction dans l'organisme des sels alcalins à acides organiques, citrates, malates, tartrates, fumarates, etc., existant dans les plantes; le bicarbonate de soude résulte d'une double décomposition entre ce sel et le sel marin, ou chlorure de sodium introduit dans l'économie par le fait de l'alimentation.

On peut affirmer aujourd'hui que ces bicarbonates alcalins, libres ou engagés dans des combinaisons chimiques peu stables, telles que les albuminates dont ces composés salins sont les générateurs, exercent une action oxydante énergique sur presque toutes les matières alimentaires; c'est sous la triple influence des ferments, des alcalins et de l'oxygène que tous les genres d'aliments se métamorphosent, s'assimilent, s'oxydent ou se brûlent et, dans ce dernier cas, deviennent de véritables éléments calorifiques.

Le seul point qu'il convient de faire remarquer, c'est que la proportion de base alcaline exigée par chaque aliment est loin d'être la même pour tous, et en effet, tandis que les aliments azotés ou aliments plastiques (albumine, fibrine, caséine, gluten ou glutine) ne réclament qu'une faible intervention alcaline pour être assimilés ou détruits; les aliments hydrocarbonés ou aliments respiratoires ou calorifiques (amidon, sucre, acides organiques, graisses, huiles), exigent au contraire la présence d'une proportion marquée d'éléments alcalins, pour être métamorphosés ou brûlés.

La médication alcaline, *sagement administrée*, ne donne jamais lieu à cette fluidification générale des liquides et des tissus vivants qui a été désignée sous le nom d'*anémie* ou *cachexie alcaline;* mais il convient d'ajouter cependant, et il ne faut pas craindre de le dire, que cette *inappréciable médication* peut quelquefois donner lieu à des désordres organiques et même à des accidents funestes, alors qu'elle est intempestivement administrée.

Aussi dirai-je à ce sujet, avec M. le professeur Gubler, que :

« Le principe de la prépondérance médicale, dans les établissements où tout est fait en vue de la guérison des malades, peut être considéré comme un axiome et n'a pas besoin d'être démontré (1). »

Après avoir établi que l'administration des bicarbonates alcalins, même à doses extra-thérapeutiques, est le plus souvent impuissante à déterminer des désordres pathologiques d'une certaine gravité, je crois devoir insister sur l'action spéciale que ces agents exercent sur les matières protéiques à titre de dissolvant ou pour mieux dire de fluidifiant, action qui leur permet d'avoir une influence des plus salutaires sur tous les actes organiques qui ont rapport à l'assimilation et à la désassimilation.

Cette manière d'expliquer l'action des alcalins, et je le regrette, est loin d'être partagée par tous les praticiens; c'est ainsi que M. Durand-Fardel fait observer que :

« Si l'eau de Vichy dissolvait la graisse, les hyperplasies viscérales, les indurations cardiaques, les calculs dans la vésicule biliaire et dans le rein, il est à présumer qu'elle ne respec-

(1) Gubler. *Rapport général sur les eaux minérales*, 1873.

terait pas les *tissus physiologiques*; car les actions chimiques sont essentiellement aveugles, et il faudrait avoir, pour se soumettre à un tel traitement, l'assurance qu'une pareille enveloppe serait au moins inattaquable par l'eau de Vichy. »

Je suis tout aussi éloigné que M. Durand-Fardel de croire que l'eau de Vichy, sans laisser aucune trace de son passage dans les vaisseaux sanguins, puisse aller effectuer son action curative à *l'adresse* qui lui est assignée par tel ou tel pathologiste; mais, néanmoins, je pense que cette eau, comme, du reste, toutes les eaux bicarbonatées sodiques, est douée d'une *action fluidifiante, fondante* ou *désobstruante* non contestable, qui est la cause de son intervention chimique dans le grand acte de la nutrition; j'ai été témoin d'un certain nombre de faits qui m'autorisent à penser ainsi. Telle est aussi l'opinion de Golding Bird, que j'aime toujours à citer, tant j'ai eu de fois l'occasion d'apprécier la justesse de ses remarques.

« On ne peut, dit Golding Bird, mettre en doute que la puissance vitale ne soit toujours agissante pour s'opposer aux changements chimiques auxquels les structures vivantes sont prédestinées; il est exact de prétendre que cette résistance augmentera en raison des propriétés vitales, ou, en d'autres termes, que les éléments de nos tissus résistent aux influences chimiques en raison de leur vitalité. Il s'ensuivrait que les constituants dont l'économie doit se débarrasser dans l'état normal seraient justement ceux qui présenteraient le moins de vitalité; ce sont eux qui cèdent le plus aisément à l'influence des *diurétiques* ou *dépurants rénaux*.

« Comme conséquence de cette manière de voir, ajoute Golding Bird, nous devons nous attendre à ce que toutes les fois que nous ferons circuler un bicarbonate alcalin dans le sang, ce bicarbonate exercera une certaine influence sur les éléments *naissants* de ces matières moins fortement protégées par la vie, influence analogue à celle que produit la *matière morte*, aidant à leur résolution en substances alliées semblables à celles obtenues hors du corps, en même temps qu'elle occasionnera la formation de matériaux solubles susceptibles d'être excrétés facilement sous cette dernière forme. Cet effet remarquable des diurétiques alcalins ne fut pas méconnu des anciens observateurs. Nous en voyons la preuve dans l'attirail d'apozèmes, de décoctions diurétiques et de tisanes dépuratives, etc., dans lesquels abondent les stimulants rénaux (1). »

Ainsi, on voit que Golding Bird assure que les véritables diurétiques agissent comme des *dépurants rénaux* en sollicitant la transformation des tissus et en dépurant le sang. Or, les véritables diurétiques ou dépurants rénaux de Golding Bird appartiennent à la classe des alcalins, puisqu'ils sont constitués par les *alcalis*, leurs *carbonates* et leurs *sels* à acides végétaux pouvant être convertis dans l'organisme en acide carbonique, tels que les acétates, tartrates, malates, citrates, fumarates de potasse ou de soude; on sait, et je l'ai déjà rappelé, que tous ces sels sont oxydés ou brûlés dans le sang et transformés en bicarbonates alcalins. Je dois ajouter, de plus, que Golding Bird affirme que les dépurants rénaux, ou diurétiques alcalins, agissent tous d'une manière identique en stimulant et activant les fonctions excrétantes des reins et en activant la métamorphose des tissus par une action chimique directe sur les éléments épuisés des structures vieillies, ou autres matières usées du laboratoire capillaire de notre économie.

A l'appui de cette manière de voir, Golding Bird donne l'exemple suivant :

« Une jeune dame, dit-il, présentait en même temps que d'autres accidents, un état tel, du méat urinaire, qu'elle ne pouvait uriner sans le secours d'une sonde, Ceci nous permit d'observer avec exactitude la quantité d'urine sécrétée en vingt-quatre heures. Cette urine, hors l'influence de tout médicament, fut rassemblée et examinée; on fit de même après avoir donné dans le cours de vingt-quatre heures 12 grammes d'acétate de potasse. Les résultats de l'examen sont consignés dans les tables suivantes :

	Sans médicament.	Après l'administration de 12 grammes d'acétate de potasse.
Quantité d'urine en vingt-quatre heures...	500 grammes.	1.426 grammes.
Densité de l'urine	1.017	1.025
Solides contenus..........................	24 —	46 —

(1) Golding Bird. *De l'urine et des dépôts urinaires*, p. 478. Paris, Masson et fils, 1861.

L'analyse des solides donna :

	Sans médicament.	Après l'administration de 12 grammes d'acétate de potasse.
Acide urique	0gr.166	0gr.224
Urée	8gr.352	12gr.983
Sels solubles	4gr.688	15gr.897
Sels insolubles	1gr.362	2gr.664
Matières organiques non dénommées ci-dessus	8gr.432	14gr.232
	24gr.000	46gr.000

« Les résultats de ces analyses montrent qu'après avoir déduit la totalité des sels solubles provenant de la conversion de l'acétate de potasse en bicarbonate dans son parcours de l'estomac aux reins, les solides de l'urine, séparés du sang sous l'influence d'un diurétique chimique, excèdent environ de 11 à 12 grammes ceux excrétés sans cette influence. »

Cette observation de Golding Bird prouve, on ne peut plus clairement, combien est grande l'action des alcalins sur la métamorphose des tissus organisés, sur leur désassimilation. Elle explique de la manière la plus saisissante pourquoi les grands buveurs d'eau alcaline, qui font un exercice convenable, peuvent impunément abuser d'une nourriture substantielle sans *engraisser*. Un observateur bien connu de l'Académie, le docteur Lenoir, me disait un jour : « A Vichy, je mange plus du double qu'ailleurs; il n'y a qu'à Vichy que je puisse digérer des *corps gras*. »

Un fait rapporté par Darcet est de même nature que ceux observés par Golding Bird :

« L'urine des buveurs d'eau de Vichy, dit Darcet, contenant beaucoup de mucus en dissolution, se putréfie très-promptement en produisant une grande quantité d'ammoniaque et infecte l'air des chambres (1). »

Outre le mucus, cette urine contient aussi de l'albuminose ou peptone, produit ultime de la digestion des aliments albuminoïdes, ainsi que je m'en suis expérimentalement assuré. Ce dernier fait a été, du reste, constaté aussi par Darcet; seulement, comme à l'époque de ses intéressantes recherches sur les eaux de Vichy l'albuminose n'était pas encore connue, il la désignait sous le nom de *gélatine*.

Ces faits prouvent que sous l'influence des alcalins la combustion physiologique arrive à sa plus haute puissance; ils autorisent à poser en principe que la condition indispensable à la destruction complète des substances alimentaires non assimilées est la présence dans le sang d'une suffisante quantité d'oxygène et d'alcali, et ils expliquent pourquoi, lorsque la proportion respective de l'un de ces deux agents comburants fait plus ou moins défaut ou que la matière alibile arrive en trop grande abondance dans le fluide sanguin, la combustion vitale est forcément incomplète; il se forme alors des produits transitoires : cholestérine, acide urique, acide oxalique, etc., véritables *fumerons* de l'organisme, ou, pour mieux dire, de la combustion physiologique ou vitale.

Après tout ce que je viens de dire sur le mode d'action des alcalins, il est facile de voir que je ne suis pas de ceux qui se demandent si l'action des eaux alcalines est directe, ou si, au contraire, elle est consécutive à leur absorption; cependant, comme cette question a été posée par des observateurs du plus grand mérite, et que je pourrais être mauvais juge dans me propre cause, je préfère donner la parole au docteur Charvet :

« Il nous semble, dit-il, que l'on doit admettre les deux modes d'action. Des expériences ont bien démontré que l'ingestion d'une solution alcaline excite la sécrétion acide de l'estomac; et que, dans un temps très-court, les liquides stomacaux redeviennent acides; « comment, dès lors, espérer guérir les dyspepsies acides par l'emploi des alcalins? » disait Trousseau. Au moment où Trousseau parlait ainsi, des faits bien observés le contredisaient chaque jour et montraient que la question était mal posée et la logique du professeur en défaut, bien que l'expérience fût rigoureusement exacte. En effet, si l'on se borne à une seule dose d'alcalins, si chaque jour on fait absorber, en plusieurs doses, une certaine quantité de mé-

(1) Darcet. *Annales de chimie et de physique*, 1826, t. XXXI.

dicament, l'estomac cesse à peu près de réagir contre l'introduction de substances alcalines, et l'acidité ne se reproduit plus. Ce fait nous a été plusieurs fois démontré par l'examen des matières vomies par les malades soumis au traitement par les eaux alcalines (1). » L'assertion de M. le docteur Charvet est parfaitement exate, ainsi que j'en ai été plusieurs fois témoin.

Un mot maintenant sur la posologie du bicarbonate de soude, ou, pour mieux dire, des eaux bicarbonatées sodiques.

Le plus grand vague règne aujourd'hui sur cette importante question : les uns, fidèles aux règles qu'une longue expérience a permis de tracer, prescrivent ces eaux minérales à doses *modérées;* les autres, en se fondant sur une doctrine que je viene de combattre, administrent ces eaux alcalines à des doses on ne peut plus minimes.

« Si, à une époque qui n'est pas encore très-éloignée, dit M. Durand-Fardel, les eaux de Vichy étaient méthodiquement prescrites à doses élevées, on paraît aujourd'hui disposé à mettre en honneur, d'une façon non moins méthodique, les *petites doses*, et peu s'en faut qu'on administre les eaux de Vichy, comme les Eaux-Bonnes, par cuillerées. Cette nouvelle manière de procéder est en apparence assez innocente; mais ce n'est pas non plus sans de sérieux inconvénients que l'on reduirait à une pratique insignifiante une médication à laquelle il convient souvent d'imprimer une réelle activité (2). »

Je pense, à ce sujet, comme M. Durand-Fardel, je vais même plus loin : si j'avais à choisir entre l'emploi des eaux bicarbonatées sodiques à doses un peu exagérées ou à doses extra-minimes, je donnerais, sans hésiter, la préférence à la première de ces deux méthodes.

En terminant, je demande à l'Académie la permission de lui soumettre quelques considésations générales relatives à l'administration des alcalins.

Que se propose-t-on en prescrivant les eaux bicarbonatées sodiques? On a pour but d'introduire dans le sang une proportion de bicarbonate de soude suffisante pour modifier sensiblement la composition intime des matières albuminoïdes avec lesquelles l'élément alcalin entre en combinaison, et, par suite, d'activer les phénomènes d'oxydation organique ou vitale, ainsi que ceux d'endosmose et d'exosmose, de modifier la nature des sécrétions, etc. Or, quelle est la proportion de bicarbonate de soude qu'il convient d'introduire dans l'économie pour atteindre ce résultat? Il est impossible de répondre catégoriquement à cette question, et voici pourquoi : la proportion de base alcaline qui existe dans l'économie animale soit à l'état de bicarbonate, soit à l'état d'albuminate, est loin d'être toujours la même non-seulement chez les animaux des deux grandes classes, herbivores et carnivores, mais encore chez les animaux de la même espèce. Ainsi, les herbivores ont leurs humeurs autrement alcalines que celles des carnivores, d'où il suit que l'homme, qui est omnivore, doit tenir le milieu à ce sujet et se rapprocher, au point de vue de son alcalinité humorale, ou des carnivores ou des herbivores, suivant son genre d'alimentation. C'est, en effet, ce qui a lieu; aussi l'homme des villes, l'homme riche, a-t-il besoin d'une plus forte dose d'alcali pour ramener ses humeurs à un état physiologique, que le paysan, qui emprunte presque exclusivement sa nourriture au règne végétal. Voilà une première indication à laquelle un médecin hydrologue ne doit pas manquer de s'arrêter. — Le fonctionnement de la peau doit aussi ne pas être négligé; il doit se rappeler, en prescrivant les alcalins, qu'un malade qui transpire chasse une partie de ses acides hors de l'économie et, partant, demande, pour être convenablement alcalisé, une proportion moindre de base alcaline. — Il doit aussi ne pas oublier qu'un malade vivant au grand air et se livrant à un exercice musculaire quelconque a besoin, pour être alcalisé, d'une quantité de bicarbonate plus faible qu'un malade qui vit dans l'inaction. Il doit enfin tenir compte de l'élévation de la température, parce qu'elle accélère la prompte alcalisation de l'économie, à la manière sans doute de l'exercice forcé, et aussi parce qu'elle agit sur le système nerveux, à ce point que les malades ne supportent cette médication qu'avec beaucoup de fatigue pendant les grandes chaleurs. Ce fait avait frappé l'un des anciens intendants de Vichy, aussi ordonnait-il la fermeture des grilles qui entourent les sources pendant les temps chauds et orageux.

---

(1) H. Charvet, *loc. cit.*, p. 410.

(2) Durand-Fardel. *Lettres médicales sur Vichy*, 3e édition, p. 48.

Reste actuellement une question qui, à mes yeux, a son importance : je crois qu'il convient d'administrer d'*emblée* la dose maximum que l'on se propose de prescrire au malade pendant toute la durée du traitement, seulement bien entendu à doses fractionnées, car il est tout à fait essentiel de maintenir toujours l'économie au même degré d'alcalisation. Et à ce sujet je ne saurais trop recommander à mes confrères de revenir à l'usage du papier de tournesol pour s'assurer de la nature chimique des urines de leurs malades, car rien n'intéresse autant le médecin que la connaissance du milieu chimique où s'accomplissent les mystérieux phénomènes morbides qu'il est appelé à traiter.

Notre illustre collègue, M. le professeur Claude Bernard, a dit tout dernièrement à l'Académie des sciences « que le sucre est un élément vital constant et nécessaire du sang (1). » En bien! Messieurs, je dirai à mon tour, en terminant, avec une conviction non moins grande, que les bicarbonates alcalins constituent un élément vital constant et nécessaire du sang et de l'économie tout entière.

Observations de M. Gubler.

L'Académie, dans sa dernière séance, a entendu une savante dissertation sur le rôle des alcalins dans l'économie animale et un plaidoyer chaleureux en faveur des eaux minérales bicarbonatées sodiques et de la médication alcaline.

Quant au rôle physiologique des alcalins, on peut l'interpréter de diverses manières, mais tout le monde est d'accord sur son importance : je ne m'attacherai pas, en ce moment, à le discuter, je veux revenir seulement sur la question éminemment pratique déférée à l'Académie, celle de l'usage et de l'abus des alcalins en thérapeutique.

M. Mialhe s'inscrit en faux contre l'opinion régnante et déclare que la médication alcaline n'est pas coupable des méfaits qui lui ont été imputés sur la foi de Magendie, de Trousseau et de tous ceux qui les ont suivis. Au premier abord, on pourrait penser que notre savant collègue a voulu exonérer complétement les alcalins de toute influence fâcheuse sur l'économie, même lorsqu'il sont ingérés à doses massives et longtemps continuées ; quelques organes de la presse scientifique lui ont prêté cette doctrine absolue ; mais, en lisant avec attention le travail qui vous a été soumis, on ne tarde pas à y découvrir quelques réserves et quelques correctifs nécessaires. D'ailleurs, dans une conversation avec mon éminent collègue, j'ai eu le plaisir de m'assurer que les dissidences entre nous n'étaient pas aussi profondes que je l'avais craint un moment, à l'audition de son Mémoire.

Cependant, si M. Mialhe n'absout pas entièrement le bicarbonate de soude, il en atténue singulièrement les torts et semble aller jusqu'à mettre en doute l'existence même de la cachexie alcaline. A son avis, l'innocuité des solutions et des eaux minérales bicarbonatées sodiques s'expliquerait aisément par ces deux circonstances, à savoir : que le bicarbonate de soude n'est pas hétérogène et, conséquemment, ne saurait être nocif, et que, de plus, il est entraîné par les reins au fur et à mesure de son introduction.

« *Ne s'alcalise pas qui veut !* » s'écrie l'éloquent défenseur des alcalins, parodiant ainsi un mot célèbre de notre illustre collègue, M. Ricord. Et, à l'appui de sa thèse, M. Mialhe cite quelques exemples d'une étonnante immunité de la part de certains sujets vis-à-vis de doses presque incroyables de bicarbonate de soude, pouvant s'élever jusqu'à 120 grammes par jour. De ces exemples, quelques-uns sont empruntés à des publications antérieures, notamment au remarquable ouvrage de M. le docteur Pupier ; d'autres ont été recueillis par M. Mialhe lui-même, et l'une de ses observations a pour sujet un autre de nos collègues que je pourrais nommer, mais je ne veux compromettre personne.

De tels faits, Messieurs, constituent de rares exceptions ; mieux vaut les oublier que les invoquer, lorsqu'il s'agit de tracer de sages préceptes relativement à l'emploi rationnel des préparations alcalines.

Envisagée d'une manière générale, l'existence de la cachexie alcaline me paraît indiscu-

(1) Claude Bernard. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 9 juin 1876, p. 410.

table. Huxham nous en a transmis un exemple aussi curieux que démonstratif dans son *Traité des fièvres*. Il s'agit d'un *gentleman* qui, ayant trouvé le carbonate d'ammoniaque à son goût, prit l'habitude d'en croquer comme du sucre, et finit par succomber à une altération générale des humeurs et des solides de l'éeonomie, altération de nature scorbutique, caractérisée par des hémorrhagies multiples et consistant essentiellement, aux yeux du grand praticien anglais, dans cette état dissous du sang que je propose d'appeler *état aplastique*.

On objectera peut-être que l'alcali volatil concret est presque l'équivalent de l'alcali caustique, tant il est facile à décomposer et tant son acide est faible; mais cette objection n'est pas valable. Si le carbonate d'ammonniaqne est attaqué dans l'organisme par des acides libres, ce sera pour donner naissance à un sel plus fixe et plus stable, dans lequel la base sera mieux neutralisée. Si ces deux composants étaient simplement dissociés, alors l'ammoniaque parvenue dans le sang y retrouverait de l'acide carbonique qui en neutraliserait suffisamment les propriétés caustiques.

A la vérité, le carbonnate d'ammoniaque, comme l'alcali volatil, possède la singulière faculté de dissoudre instantanément les globules sanguins ; mais, sans posséder le même pouvoir, les alcalis fixes ne sont cependant pas dépourvus de toute action nocive sur le sang et la nutrition.

Pour être moins immédiats et plus aléatoires, les fâcheux effets du bicarbonate de soude n'en sont pas moins réels, et nous pouvons dire sans trop nous avancer qu'il n'est peut être pas un de nos confréres un peu vieilli dans la pratique qui n'ait eu l'occasion de rencontrer un ou deux sujets dont la santé générale s'est altérée sous le coup de doses massives et réitérées de préparations alcalines ayant amené une véritable saturation de l'organisme et, par conséquent, des accidents toxiques.

Effectivement, le caractère de constituant normal n'enlève pas au bicarbonate de soude toute propriété nuisible. Les belles expériences de M. Paul Bert n'ont-elles pas établi que l'oxygéne à trop haute dose devient un poison mortel ?

D'autre part, la proportion du bicarbonate de soude dans le sang ne saurait y être plus invariable que celle des autres principes constituants de nos humeurs ou de nos tissus; et M. Mialhe, qui a fait jouer un rôle si considérable à la diminution de l'acalinité normale dans la pathogénie du diabète sucré, nous accordera bien que l'alcalinité du sérum peut se montrer quelquefois excessive. La chose sera d'autant plus facile que l'émonctoire rénal sera moins largement ouvert à l'exportation.

Pour entretenir l'élimination tutélaire, il faut que les reins soient en bon état; dès que ces glandes sont hyperhémiées ou enflammées, l'accumulation des doses devient imminente; elle est presque fatale lorsque le filtre rénal est pour ainsi dire oblitéré par une dégénérescence. Avant de prescrire des doses élevées de bicarbonate de soude, il faudra donc s'assurer de l'intégrité structurale des reins, et lorsqu'on aura affaire à une altération anatomique telle que celle de Brigth par exemple, on devra se montrer très-réservé dans l'administration des préparations alcalines.

Étant donné l'insuffisance rénale, l'intoxication alcaline sera particulièrement redoutable pour les sujets déjà affaiblis, anémiés et qui sont plus ou moins avancés sur le chemin de la cachexie.

En définitive, s'il est juste de dire qu'on ne s'alcalise pas à volonté, il est encore plus certain qu'*on peut s'alcaliser malgré soi*.

Mon illustre maître Trousseau n'était donc pas tout à fait en dehors de la vérité, comme on semble le croire, quand il décrivait la cachexie alcaline; seulement, il s'en exagérait la fréquence et s'effrayait plus que de raison.

Beaucoup d'accidents mis sur le compte de la médication alcaline étaient la conséquence naturelle de la maladie : diathèse goutteuse, lithiasique, cancéreuse, contre laquelle le traitement avait été institué. Et Vichy est parfaitement innocent d'un grand nombre de faits malheureux qui lui ont été imputés à tort, faute de renseignements positifs.

Ainsi, l'un des cas les plus célèbres et qui certainement a le plus contribué à jeter la panique dans le monde médical, n'a pas du tout la signification que lui attribuait Trousseau. Je tiens de M. Paul Thenard, le savant membre de l'Académie des sciences, que son illustre père n'a

jamais fait usage de l'eau minérale naturelle de Vichy, mais bien de solutions plus ou moins chargées de bicarbonate sodique et qu'il en prenait, sans compter, au moins 30 grammes par jour. Or, 30 grammes de bicarbonate de soude équivalent largement à six bouteilles d'eau de Vichy. Est-il étonnant après cela, Messieurs, que le grand chimiste, malgré sa constitution robuste, soit tombé dans un état de cachexie aqueuse? Par bonheur; de telles débauches hydriatiques, si elles ont existé jadis, ne se réalisent plus maintenant.

Je terminerai ces remarques en répétant devant l'Académie les déclarations que j'ai déjà eu l'occasion de faire dans mon cours sur les eaux minérales en 1872 : La cachexie alcaline n'est point une chimère, mais elle devient une rareté depuis que les alcalins sont administrés avec une juste modération.

Contrairement à l'opinion régnante, les eaux minérales de Vals ou de Vichy ne doivent pas être réservées aux seuls pléthoriques et aux sujets les plus vigoureux; on peut en faire bénéficier également les malades offrant des conditions de santé différentes. Un certain degré de débilité générale et d'anémie ne contre-indique nullement l'usage rationnel et modéré des médicaments alcalins.

Toutefois, si les médecins contemporains ont généralement le tort de se montrer trop timorés à l'occasion de l'emploi des eaux alcalines et particulièrement de celles de Vichy, ce serait tomber dans une erreur plus préjudiciable encore que de proclamer l'innocuité à peu près absolue des préparations alcalines.

HISTOIRE, PRODUITS ET PROCÉDÉS DU COMMERCE DE LA SOUDE

AVEC LES NOUVEAUX PERFECTIONNEMENTS

Par Charles-Thomas Kingzett,

Membre de la Société des arts de Londres, etc. — Londres : Longmans, Green et Comp.

L'auteur de l'ouvrage placé sous nos yeux a entrepris de donner « un compte-rendu abrégé, mais complet, » de ce qui forme, selon sa juste expression, la plus large branche de l'industrie chimique du pays. En vérité, si les produits élaborés par l'industrie de la soude servent eux-mêmes de matières premières à d'autres branches de la chimie appliquée comme les manufactures de verre et de savon; si, d'autre part, l'acide sulfurique, qui est au chimiste ce que le fer est à l'ingénieur, est surtout préparé dans les fabriques de soude; si sa production est devenue notablement meilleure et moins coûteuse, grâce à des vues nouvelles sur les besoins de cette industrie, M. Kingzett, nous l'admettrons, ne s'est nullement exagéré l'importance de son sujet.

Dans la préface et dans le chapitre préliminaire, l'auteur fait des remarques judicieuses sur l'influence des progrès industriels à l'égard de la richesse nationale, sur l'insuffisance de la protection accordée par les règlements de patente, sur le maigre salaire des chimistes, sur les lenteurs causées par l'engouement et la routine en fait de main-d'œuvre, qui règnent encore dans des industries dont nous pouvons mieux espérer. Il prend à partie, avec une légitime sévérité, un écrivain récent qui appelle les travaux du laboratoire *métier des gens percés aux coudes*, et qui a réellement formulé la conviction que « un administrateur peut n'avoir que faire d'un chimiste ». Nous ne pouvons pas, naturellement, nier la possibilité abstraite de ce dernier cas, mais nous dirons ceci : chaque jour l'expérience témoigne qu'un administrateur peut avoir et a souvent besoin de plus d'un chimiste. Donner aux chimistes un salaire inférieur à celui d'un maladroit ouvrier de la campagne, c'est, à coup sûr, le moyen de rejeter le talent dans d'autres carrières, ou de déterminer les habiles praticiens en chimie à chercher un pays où ils soient mieux appréciés. Les récents progrès de l'Allemagne dans les arts chimiques deviennent facilement intelligibles, quand nous lisons dans l'auteur les chiffres tirés d'un discours qu'a prononcé en dernier lieu le docteur Lunge devant la Société chimique de Tyne. Une des plus grandes entreprises chimiques en Allemagne employait six chimistes à raison de 300 ou 400 livres sterling par an.

Les services d'un chimiste exclusivement consacré à la théorie dans le même laboratoire étaient payés à peu près 2,000 livres sterling. Grâce à cette sage libéralité, l'intelligence de la nation est attirée dans les voies les plus avantageuses au pays. Nous préférons, nous, engager nos meilleurs hommes dans la fabrication des *speech!*

Après un rapide coup d'œil jeté sur les dépôts de soufre en Sicile, sur les efforts tendant à utiliser le soufre qui est dans le gypse, sur l'emploi graduel des pyrites comme matières premières dans la fabrication d'acide sulfurique, sur les pyrites artificielles de Martin, sur le procédé de Hill en vue d'utiliser l'oxyde de fer employé dans la purification du gaz de houille, l'auteur entreprend de décrire l'azotate de soude de l'Amérique du Sud, actuellement la grande source commerciale des composés oxygénés du nitrogène. Il est fort regrettable que cet inappréciable nitre ait ses gisements dans un pays qui impose au commerce des droits d'exportation.

Examen fait ensuite des vieux procédés de la fabrication de l'acide sulfurique, M. Kingzett entre dans la description du plan et des arrangements aujourd'hui en usage. Il explique avec figures les fours à pyrites, la disposition des pots de nitre, les proportions et la température des chambres, la quantité et la pression de la vapeur injectée. Le procédé du docteur Sprengel, qui consiste à substituer de l'eau pulvérisée à une grande partie de la vapeur, est l'objet d'une notice favorable. Les tours de Gay Lussac, les tours de Glover sont ensuite expliquées, et celles-ci sont représentées par des dessins qu'a fournis l'inventeur. Une série de méthodes, proposées à diverses époques pour exempter la fabrication de l'acide sulfurique de l'emploi coûteux des chambres de plomb, est rapidement passée en revue. Aucune d'elles n'est à présent mise à exécution, mais, selon l'observation judicieuse de l'auteur, la connaissance des vieux procédés, des anciennes tentatives n'est pas sans importanée. L'histoire des découvertes donne lieu de supposer que l'un ou l'autre de ces projets peut, grâce à une modification ou un développement faible en apparence, s'élever tout à coup à une valeur pratique.

Après avoir noté le traitement des pyrites grillées, l'extraction du cuivre, de l'argent et de l'or, la fabrication du sulfate de cuivre, l'auteur jette un coup d'œil sur le commerce de la soude. Selon le calcul, en 1874, 459,756 tonnes du sel ordinaire ont été employées dans la fabrication de la soude seulement dans les districts de Lancashire et de Tyne. D'après les statistiques du commerce, cependant, les chiffres fournis aux pages 75 et 80 respectivement ne concordent point. On décrit la structure et la disposition des fourneaux à gâteaux de sel (*salt-cake furnaces*), avec les perfectionnements patentés de Cammarck et Walker, ainsi que de Mactear. A l'égard des résultats de ces inventions, il serait prématuré d'émettre un jugement décisif. Il est parlé des procédés de condensation dus à Kuhlmann et à feu Gossage (celui-ci a obtenu gain de cause, en permettant au fabricant de dépasser les prescriptions du règlement, et de condenser, non 95, mais 99 pour 100 de gaz acide chlorhydrique). Puis nous voilà au perfectionnement important de M. Hargreaves. Cette invention tend à supprimer les chambres et les fourneaux à gâteaux de sel en même temps, et à fabriquer le sulfate de soude par l'action directe de l'acide sulfureux, de l'air, et de la vapeur sur le sel. Il y a lieu de l'espérer, ce procédé fera fortune dans le commerce. C'est là manifestement un progrès plus sérieux que les perfectionnements relatifs à la fabrication de l'acide sulfurique mentionnés page 52, et objet d'une nouvelle mention quelque peu inutile, page 91. Un échantillon de gâteau de sel préparé par M. Hargreaves, sur une large échelle, soumis à l'analyse, donna 99,24 pour 100 de sulfate de soude anhydre véritable.

Le fourneau à cendres noires (*black-ash furnace*) et son utilité sont ensuits décrits. L'auteur cite les analyses relatives à ces cendres noires (*black-ash*), c'est-à-dire à la soude en boule (*ball-soda*), présentées par M. G.-E. Davis, dans son Mémoire lu devant la Société pour l'avancement de l'industrie scientifique, 25 mai 1875. Il exprime l'espoir, auquel nous nous associons de tout notre cœur, que M. Davis ne tardera point à compléter et publier ses nouveaux procédés d'analyse.

Nous laissons de côté des matières fort intéressantes le manque d'espace nous y oblige, et nous arrivons à la fabrication de la soude caustique. Il fut un temps, et quelques personnes qui sont à peine dans la vieillesse peuvent se le rappeler, la soude caustique n'était point un article de commerce. Aucune fabrique, sauf celle de savon munie d'une per-

mission, ne pouvait légalement préparer cette substance, et il était défendu d'en vendre ou même, nous croyons, d'en exhiber. Toutes les autres manufactures qui avaient occasion d'employer la soude caustique dans leurs préparations étaient constamment dans la terreur qu'un employé des contributions indirectes, « actif et intelligent, » ne fût sur la piste de leurs procédés et n'appliquât les sévères pénalités édictées en pareil cas. Un profond mystère enveloppait la véritable nature de la soude caustique, à tel point que, dans les cinquante dernières années, la recette de la préparation d'une liqueur pour nettoyer la laine par le simple procédé qui consiste à chauffer une solution de carbonate de soude et de chaux caustique, trouva réellement un acquéreur au prix de 300 livres sterling.

En regardant derrière soi ces temps-là dans notre situation présente, on croit rêver. En 1867, la production de la soude caustique, dans le simple district de Tyne, fut chiffrée 3,720 tonnes; dans le Lancashire, l'année précédente, elle avait atteint 11,213 tonnes. Depuis lors, la fabrication s'est développée à un point remarquable. « Plusieurs fabriques fournissent maintenant, par semaine, de 100 à 250 tonnes. »

La bête noire de l'industrie de la soude, c'est le résidu connu sous le nom d'*alkali-waste*, *tank-waste*, *vat-waste*, qui, par une singulière confusion de langage, s'appelle, en certains endroits, « *black-ash* ». Pour la composition de cette substance, indiquée par l'auteur sur la foi de Muspratt et de Dawson, nous devons appeler particulièrement l'attention :

	Fraîche.	Datant de six semaines.
Carbonate de chaux	41.20	23.42
Silicate de magnésie	3.63	1.78
Phosphate d'alumine et de fer	8.91	7.40
Sulfate de chaux	2.53	4.59
Hydrate de chaux	8.72	12.03
Bisulfure de calcium	5.97	0.62
Sulfure de calcium	25.79	36.70
Sulfure de sodium	1.44	2.87
Eau	1.73	10.59
	99 92	100.00

On remarquera en particulier qu'il n'y a pas ici de sels de potasse, et que les phosphates indiqués, de chaux et d'alumine, sont insolubles dans l'eau. Il semble que cette substance étant le résidu d'un procédé de lixiviation complète et prolongée, doive être positivement exempte de matière soluble dans l'eau. Toutefois, selon un fabricant récemment patenté, elle contiendrait 90 probablement pour 100 de matière soluble. Dans les districts à fabriques de soude, la nature de ce déchet est trop bien connue. Selon l'auteur, « cette substance a accumulé et développé des gaz vénéneux dans l'air, et émis des courants qui ont souillé maints cours d'eau. » Ç'a été proposé à titre d'engrais; mais, comme les chimistes peuvent le supposer d'après sa composition, le résultat serait parfois pire qu'une perte sèche. On l'a utilisé pour les sols d'atelier, pour les carrières d'argile; mais, à chaque variation de temps, ses émanations devenaient très-délétères. Le moyen le plus efficace, c'est d'employer cette substance dans la fabrication de l'hyposulfite de soude et de récupérer le soufre par les procédés de Guckelberger, Mond et Mactear. Le dernier procédé est, dit-on, en usage à Saint-Rollox, Glasgow, où 30 tonnes de soufre sont recouvrées par semaine, et davantage serait obtenu si l'on voulait. Quant au prix du soufre ainsi recouvré, nous n'avons pas d'indication.

Selon M. Kingzett, à haute température, le sel est converti par l'hydrogène sulfuré en sulfure de sodium, de l'acide chlorhydrique étant dégagé. La décomposition, en vérité, est incomplète, et, dans les expériences pratiquées, elle n'a pas dépassé 15 pour 100. L'auteur estime que cette question appelle un plus long examen. Les essais qu'on a tentés pour remplacer les procédés ordinaires de la fabrication de la soude sont l'objet d'un examen attentif, particulièrement le procédé par l'ammoniaque, appelé *ammonia process*, mis au jour par Solway et Honigmann. A l'égard de ces procédés, il est difficile d'obtenir des renseignements minutieux. Pour le procédé Honigmann, « il est, dit-on, employé dans la fabrique de Vagy et Bocsko; mais, d'après les derniers renseignements d'Allemagne, ce procédé ne répondrait

pas aux espérances conçues. » Quelques-uns des derniers perfectionnements de Gerstenhofer et de Honigmann sont tenus secrets. Comme pour le procédé de Solway, on se demande jusqu'où l'attente est justifiée, et, dans ce procédé, il y a aussi des perfectionnements secrets.

Une malheureuse coutume, qui s'étend de plus en plus, c'est de placer un procédé sous l'égide d'une patente, et de refouler quelques détails dans le secret. Nous n'approuvons guère cet artifice, qui peut devenir un instrument redoutable entre les mains des partisans de l'abolition totale des patentes. A notre sens, que l'inventeur soit un patenté ou un fabricant dans le secret, il ne saurait allier ces deux caractères.

Nous ne pouvons, à notre regret, citer les parties de l'ouvrage consacrées à M. G.-E. Davis et à sa méthode de fabrication de la soude, de l'acide phosphorique, des sels d'alumine; par un mélange de phosphate d'alumine, de sable, de gâteaux de soude et de scories, on évite tout à fait la formation de l'*alkali-waste*. Nous ne pouvons pas non plus entrer dans l'examen des méthodes perfectionnées de production du chlore dues à M. Deacon et à M. Weldon, toutes deux décrites avec quelque étendue. Les observations relatives à la fumée de charbon, exposées à la fin de l'ouvrage, me paraissent entachées d'une erreur fondamentale. Une grande partie des mauvais résultats provenant de la fumée est sûrement due à l'énorme quantité d'acide sulfureux dégagé des pyrites existant plus ou moins dans tout charbon. Cette fuite de fumée acide ne peut être amoindrie ni par un rendement perfectionné ni par de meilleures dispositions pour l'introduction de l'oxygène dans le système de chauffage. Ce que nous peuvons et devons faire, le voici : Ayant trouvé le minimum de charbon avec lequel toute espèce donnée d'ouvrage peut être pratiquement effectuée, nous devons, par des mesures législatives, ramener toutes les manufactures à cet étalon.

Grande, la valeur du livre de M. Kingzett. Il ne se borne pas à nous fournir une ample moisson de détails difficiles à récolter; il montre à l'homme d'études quels sont les perfectionnements réalisés, quelles sont les difficultés qui restent à aplanir et quels sont les efforts tentés dans ce sens. Il met tout chimiste, qui a occasion de manier ces sujets, en demeure de voir très-avantageusement et d'un coup d'œil ce qu'il y a à rechercher avec les plus belles chances de succès. A ce titre, l'auteur oblige grandement la profession.

(*The Chemical-News.*)

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES

76, rue de Rennes.

SECTION DE CHIMIE

Nous trouvons dans la *Revue scientifique* des 27 octobre et 3 novembre derniers le compte-rendu des Mémoires presentés à cette section et communiqué à ce journal par le secrétaire de la section de chimie M. R.-D. Silva, chef des travaux d'analyse chimique à l'École des arts et manufactures; nous allons extraire de ce compte-rendu celles des communications qui nous ont paru les plus intéressantes.

I. — Sur le soufre insoluble.

Par M. le docteur Brame, de Tours.

Dans son travail, M. Brame fait voir que le soufre insoluble découvert par Charles Deville n'est autre chose que le soufre *vésiculaire* ou à utricules vidées, signalé par lui quelques années avant la découverte de Deville.

Ayant étudié les conditions les plus favorable à la formation du soufre insoluble, M. Brame a pu constater que l'origine de cette curieuse modification n'est pas précisément celle attribuée par Charles Deville. En effet, M. Brame obtient du soufre insoluble en versant du soufre

fondu et maintenu à des températures très-élevées dans un bain de sulfure de carbone, soit à la température ordinaire, soit à la température de l'ébullition.

Le maximum de produit (74 pour 100) a été obtenu en versant le soufre bouillant dans un bain de sulfure de carbone bouillant. Le refroidissement du mélange se faisant, dans ces conditions, le plus lentement possible, il en résulte, d'après les vues de l'auteur, que la formation du soufre insoluble n'est pas l'effet d'un refroidissement brusque du soufre fondu, comme le supposait Ch. Deville.

L'auteur passe ensuite en revue les recherches de M. Berthelot sur le soufre, et, avec M. Cloëz, il combat les opinions émises par l'éminent professeur du Collége de France, sur les soufres électro-positif et électro-négatif.

Insistant sur les différentes circonstances qui accompagnent la production du soufre insoluble, il en énumère les quantités fournies par différentes variétés de soufre, notamment par les soufres provenant des hyposulfites, des sulfures et des chlorures de soufre. Il revendique, en passant, la découverte du soufre blanc, attribuée à M. Berthelot.

M. Brame résume son travail en disant que le soufre se présente sous deux formes essentiellement différentes, l'une cristalloïde, entièrement soluble dans le sulfure de carbone, l'autre colloïde ou *utriculaire*, insoluble dans le même liquide.

Dans une autre séance, il lit un second Mémoire sur le soufre *utriculaire* disséminé dans les autres formes du soufre. Après avoir étudié les propriétés du soufre cristallisé par fusion, l'auteur conclut qu'il y a identité de nature entre le soufre mou, une partie de la matière des aiguilles de fusion, et le soufre *utriculaire*, état du soufre découvert par lui et qui est, d'après l'expression même de M. Dufresnoy, un état intermédiaire entre l'état de vapeur et l'état de fusion.

II. — Recherches sur la piridine, la picoline et ses dérivés.

Par M. le professeur W. Ramsay,
Professeur adjoint à l'Université de Glasgow.

Rappelons d'abord qu'il existe dans l'huile animale de Dippel, ainsi que dans le goudron de la houille, une série de bases homologues de la formule générale $C^nH^{2n-5}Az$, dont le premier terme est la piridine C^5H^5Az. Cette base se trouve aussi parmi les produits de la combustion du tabac.

Les recherches, dont nous allons rendre un compte très-sommaire, ont porté sur les deux premiers termes de cette série homologue, à savoir la piridine et la picoline.

A. *Synthèse de la piridine.* — En faisant passer un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique à travers un tube chauffé au rouge sombre, M. Ramsay a obtenu une base qui, par ses propriétés et par la composition de son chloroplatinate, s'est montrée être la piridine. Elle s'est donc formée d'après les réactions :

$$2(C^2H^2) + CHAz = C^2H^2\text{-}CHAz\text{-}C^2H^{-2}$$

Cette belle synthèse, qui est une synthèse totale, confirme l'opinion d'un savant chimiste anglais, M. le professeur Dewer, qui considérait la piridine comme étant la benzine, dont un groupe (CH) serait remplacé par un atome d'azote triatomique.

B. *Dérivés de la picoline.* — Entre autres composés de cette base, M. Ramsay prépara l'hydrocyanate, en faisant agir le chlorhydrate de picoline sur le cyanate d'argent.

L'hydrocyanate de picoline est peu stable. Si l'on cherche à le distiller, il se dédouble en picoline et en cyamélide, un dérivé de l'acide cyanurique.

Le chloroplatinate de picoline chauffé avec de l'eau entre 150 et 200 degrés donne deux produits : l'un, d'un jaune de soufre, est identique avec le corps $(C^6H^7Az)^2PtCl^4$, découvert par le professeur Anderson, de Glasgow; l'autre, d'un jaune sale, dont la composition répond à la formule

$$(C^6H^7Az)PtCl^4$$

Ces deux composés se comportent d'une manière toute particulière à l'égard de la soude caustique.

Ils ne fournissent pas la picoline comme tous les autres composés du chlorure de platine avec les bases organiques.

Ce fait ne permet pas de dire en quel état le platine se trouve dans ces combinaisons.

Oxydation de la picoline. — En traitant cette substance par le permanganate de potasse, comme l'avait déjà fait le professeur Dewer, l'auteur obtient l'acide dicarbopiridénique,

$$C^5H^3Az < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

découvert par le savant professeur de Cambridge.

Cet acide se présente sous trois formes distinctes : à l'état anhydre, en aiguilles ou en lames larges et brillantes comme les cristaux de naphtaline; à l'état hydraté en prismes courts et transparents.

M. le docteur Ramsay prépara un grand nombre de sels de cet acide, notamment ceux des métaux alcalins et terroso-alcalins, de plomb, cuivre, cadmium, zinc et manganèse.

Parmi les réactions de l'acide dicarbopiridénique, l'auteur mentionne une belle coloration produite par les sels de ferrosum, sur l'acide, comme sur ses sels solubles.

Cette coloration est d'un rouge intense, semblable à celle engendrée par le sulfocyanate de potassium sur les sels ferriques. Le sel d'argent, presque insoluble dans l'eau, est le plus favorable à l'obtention de l'acide à l'état de pureté, soit qu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, soit qu'on le décompose par l'acide chlorhydrique.

En traitant l'acide dicarbopiridénique par le perchlorure de phosphore, on en obtient le chlorure, corps blanc, cristallisable, fusible à 60°.5 — 61 degrés, et dont le point d'ébullition est situé à 254 degrés.

Chauffé avec l'ammoniaque il donne l'amide

$$C^5H^3Az \left\{ \begin{matrix} CO.AzH^2 \\ CO.AzH^2 \end{matrix} \right.$$

fusible de 295°.5 à 297 degrés et soluble dans beaucoup d'alcool.

Chauffée à une haute température, cette amide fournit un produit cristallisable, fusible au-dessus de 360 degrés, que l'auteur suppose être une imide.

M. le docteur Ramsay prépara l'éther méthyldicarbopiridénique en traitant le chlorure d'acide par l'alcool méthylique, ou le sel d'argent par l'iodure de méthyle.

L'aldéhyde correspondant à cet acide a été obtenue par la méthode de Piria. L'étude de cette aldéhyde n'a pas été faite en raison de la faible quantité de produit obtenu.

L'acide dicarbopiridénique se dédouble, à une haute température, en anhydride carbonique et en piridine :

$$C^5H^3Az < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} = C^5H^3AzH^2 + 2CO^2$$

Poursuivant ses recherches intéressantes, l'auteur s'est demandé si l'éther méthyldicarbopiridénique,

$$C^5H^3Az < \begin{matrix} CO.O.CH^3 \\ CO.O.CH^3 \end{matrix}$$

exposé à une température élevée, en présence de la chaux sodée, ne subirait pas une transformation semblable à celle de l'acide, et si, dans ce cas, on n'obtiendrait pas le reste C^5H^3Az additionné des deux résidus CH^3, de la molécule :

$$C^5H^3Az < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + 2CO^2 = C^5H^3Az < \begin{matrix} CO.OCH^3 \\ CO.OCH^3 \end{matrix}$$

L'expérience n'a pas confirmé ces vues théoriques.

Il en résulte que la lutidine, C^7H^9Az, un des homologues de la piridine, n'est pas la diméthylpiridine.

D'ailleurs, la conclusion tirée de l'essai précédent est confirmée par un autre fait expérimental : nous voulons parler de l'oxydation de la lutidine, laquelle donne, non pas l'acide dicarbopiridénique, mais bien un acide dont le poids moléculaire est égal à 257.

Revenant sur les produits d'oxydation de la picoline, l'auteur fait remarquer que parmi ces produits on trouve les acides acétique et oxalique, et aussi un peu d'un acide azoté $C^6H^7AzO^2$, corps cristallisable et fusible à 217 degrés.

Polymères de la picoline. — Comme la piridine, la picoline donne, sous l'influence du sodium, des composés polymériques, dont l'étude sera poursuivie par l'auteur.

Actions physiologiques des composés de picoline. — Avec la collaboration du docteur Mackendrick, M. le professeur Ramsay constata que les dérivés de picoline sont très-vénéneux, et que, d'une manière générale, l'intensité de l'action augmente avec la complexité de la molécule.

Les bases et les sels ont une action peu marquée ; mais les dérivés à radicaux alcooliques (les éthers méthylique, éthylique, allylique) sont des poisons très-violents. Ils irritent les centres cérébraux et paralysent les membres inférieurs.

La dipiridine et la dipicoline sont douées de propriétés plus intenses encore. L'acide dicarbopiridénique, dont la saveur est un peu sucrée, possède des propriétés excitantes des plus exagérées : 0gr.08 de ce corps font mourir un lapin en dix minutes.

A la suite de cette importante communication, M. Würtz fait observer à M. le docteur Ramsay que les autres hydrocarbures acétyléniques, l'allylène, le crotonylène, par exemple, pourraient bien se prêter à la synthèse des bases homologues de la piridine.

III. — Expériences sur l'action des bases et des acides anhydres.

Par M. J. Béchamp (1).

I. — *Actions des acides minéraux anhydres sur les bases minérales anhydres.* — Deux expériences sont rapportées par l'auteur : la combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'oxyde de baryum et celle de l'anhydride borique avec la chaux.

II. — *Action des acides organiques anhydres et des bases minérales anhydres.* — Dans cette partie de son travail, M. Béchamp a essayé l'action des anhydrides acétique, butyrique et caproïque sur les oxydes de baryum, de calcium, de plomb et de mercure.

En décrivant très-sommairement les conditions expérimentales de ses essais, l'auteur ajoute avoir obtenu des quantités de sel correspondant presque exactement aux quantités de bases employées.

III. — *Action des acides minéraux anhydres sur les oxydes des radicaux organiques anhydres.* — Pour ces composés, M. Béchamp cite les combinaisons des oxydes de méthyle et d'éthyle effectuées par MM. Dumas et Péligot, et par M. Vetherill.

IV. — *Action des acides organiques anhydres sur les oxydes des radicaux organiques anhydres.* — On a produit, quoique très-difficilement, de l'acétate et du butyrate d'éthyle en traitant l'oxyde d'éthyle par l'anhydride acétique, ou par l'anhydride butyrique.

M. Béchamp cite encore l'exemple de la combinaison directe, effectuée par M. Würtz, de l'oxyde d'éthylène et de l'anhydride acétique.

De l'ensemble de ces expériences, M. J. Béchamp conclut :

1° Que dans un sel il y a deux *éléments* : un acide anhydre et une base anhydre ;

2° Que, ces deux *éléments* s'unissant pour former un sel, la théorie de Lavoisier, qui ne considère que des acides et des bases anhydres, se trouve confirmée.

---

(1) Le fils de l'ancien professeur de Montpellier.

Discussion. — A la suite de la communication précédente, M. Würtz fait observer que le fait de l'union directe de certains acides anhydres avec les oxydes est bien connu. Il conçoit qu'on l'ait invoqué comme un argument en faveur de la constitution dualistique des sels, selon l'idée de Lavoisier. Mais il ne croit pas que l'argument soit bon. Il ne faut pas oublier, en premier lieu, que Lavoisier ne connaissait ni les hydracides, ni les acides hydratés, et qu'en tout cas on ne tenait aucun compte, de son temps, de la formation de l'eau dans l'action des uns et des autres sur les oxydes ou sur les hydrates métalliques. La facilité et l'énergie avec lesquelles s'accomplissent ces dernières réactions semblent indiquer qu'elles représentent le mode de formation normal des sels. Au contraire, on remarque que l'union des acides anhydres avec les bases anhydres s'effectue avec une certaine difficulté, ce qui semblerait extraordinaire dans l'hypothèse où une simple juxtaposition de ces éléments suffirait pour la formation d'un sel.

On sait que l'union de l'acide sulfurique anhydre avec la baryte, union qui donne lieu à un si brillant phénomène d'incandescence, n'a lieu qu'avec le secours de la chaleur, et qu'à une température peu élevée les vapeurs de l'anhydride sulfurique passent sur la baryte sans s'y combiner.

En second lieu, il ne faut pas oublier que l'action des hydracides sur les oxydes et sur les hydrates métalliques est tellement semblable à celle des acides oxygénés ordinaires (hydratés) sur les mêmes oxydes et hydrates, qu'il est bien difficile de ne pas rapprocher ces deux genres de réactions, comme il est difficile de rayer de la liste des sels le sel marin, qui a donné son nom à tous les autres. Davy et Dulong l'ont bien compris, et leur théorie, plus générale que celle de Lavoisier, doit être considérée comme un progrès sur cette dernière.

M. J. Béchamp, ayant fait observer que l'acide acétique anhydre s'unit plus facilement à l'oxyde de plomb anhydre que l'acide acétique hydraté, fait qui semble contraire à l'opinion soutenue par M. Würtz, ce dernier répond que le contraire a lieu avec l'oxyde d'argent. L'acide acétique hydraté s'y unit immédiatement avec dégagement de chaleur, pour former de l'acétate d'argent, tandis que l'acide acétique anhydre ne s'y unit que très-lentement, du jour au lendemain.

Pour débarrasser autant que possible l'acide acétique anhydre des traces d'acide hydraté qu'il peut renfermer, on l'a chauffé pendant quelque temps avec le zinc, puis on l'a distillé.

Que si, d'après M. Béchamp, l'anhydride acétique s'unit plus facilement à l'oxyde de plomb, qu'il ne fait, d'après M. Würtz, à l'oxyde d'argent, on pouvait expliquer ce fait, en tenant compte de la constitution différente des deux oxydes, l'un formant une seule molécule d'acétate de plomb avec une seule molécule d'anhydride acétique, l'oxyde de plomb; l'autre formant deux molécules d'acétate d'argent avec une seule molécule d'anhydride acétique. Dans le premier cas, il y a combinaison pure et simple; dans le second cas, combinaison avec dédoublement de l'acide et de l'oxyde :

$$(C^2H^3O)^2O + PbO = (C^2H^3O^2)^2Pb$$
$$(C^2H^3O)^2O + Ag^2O = 2C^2H^3O^2Ag$$

D'autres membres de la section, MM. A. Béchamp, Terreil, Cazeneuve, ont pris part à la discussion, s'attachant plus particulièrement à interpréter l'action des acides anhydres sur le papier de tournesol, action invoquée par M. A. Béchamp. M. le professeur Gunning, d'Amsterdam, appelle l'attention sur un autre point, et prend la parole en ces termes :

« La question du dualisme des sels, sur laquelle on est en désaccord, semble, au premier abord, appuyée par l'expérience, et je suis heureux de voir à quel point on s'attache ici aux faits expérimentaux. Mais, si l'on remarque que des faits sont invoqués de part et d'autre, il semble qu'il faut chercher la cause de cette discussion dans la divergence des opinions théoriques. Or, ajoute M. Gunning, pour assister aujourd'hui à une discussion relative à la théorie ancienne et à la théorie actuelle, il *faut venir en France.* »

Revenant aux expériences de M. A. Béchamp, M. Gunning croit qu'elles ne sont pas à l'abri de la critique; car il suffit de la présence d'une trace d'eau pour changer totalement la nature de la réaction : une faible quantité d'eau donne lieu à la formation d'une certaine quantité

d'acide hydraté; celui-ci, en se transformant en sel, met une nouvelle quantité d'eau en liberté, laquelle recommence le cycle des réactions.

IV. — Recherches sur l'acide santonique.

Par M. le professeur CANNIZZARO, de l'Université de Rome.

Après avoir reçu une ovation toute sympathique et après avoir été nommé par acclamation président d'honneur, dans la séance du matin, 25 août, M. le professeur Cannizzaro rend compte de ses dernières recherches sur l'acide santonique, qui est, comme on le sait, un des trois acides isomériques dérivés de la santonine. Le but principal des recherches de M. Cannizzaro était de découvrir la constitution de cet acide, dont ses premières expériences avaient déjà révélé la nature monobasique et l'existence de 4 atomes d'oxygène dans la molécule. Ainsi, outre le groupe CO.OH, l'acide santonique pouvait contenir deux résidus oxhydryles (OH). Dans ce cas, l'action ménagée de l'acide iodhydrique pourrait conduire au composé :

$$\begin{array}{l} C^{14}H^{19} \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

et celle du chlorure d'acétyle donner égalment des indications précieuses relatives à ce mode d'envisager la constitution du corps qui nous occupe.

Si, enfin, les 2 atomes d'oxygène, que l'on considère, se trouvent autrement disposés dans la molécule, alors cette autre disposition pourrait très-bien être révélée par l'action du perchlorure de phosphore.

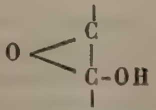
Guidé par ces considérations théoriques, l'auteur essaya sur l'acide santonique :

1° *L'action de l'acide iodhydrique.* — Dans des conditions très-différentes, l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide santonique a donné lieu toujours à la production d'une même substance huileuse de laquelle on a retiré un liquide passant à 110-112 degrés, et un iodure bouillant à 143-145 degrés, dans le vide. On a trouvé que la formule de cet iodure était $C^{15}H^{25}I$, et qu'il se décomposait, quand on essayait de le distiller à l'air, en acide iodhydrique et en un hydrocarbure $C^{15}H^{24}$.

L'hydrocarbure, qui avait passé dans le vide entre 110-182 degrés, ne distillait pas d'une manière constante dans l'air. Par distillations fractionnées, on a séparé ce liquide en deux portions, l'une passant de 235-237 degrés, l'autre de 242-244 degrés. L'analyse de la première portion a conduit à la formule $C^{15}H^{26}$, résultat confirmé par la densité de vapeur ; l'analyse de la seconde portion s'accordait avec la formule $C^{15}H^{24}$.

D'après M. Cannizzaro, il se formerait d'abord l'iodure $C^{15}H^{25}I$, lequel donnerait l'hydrocarbure $C^{15}H^{24}$, par perte de HI; une partie de cet hydrocarbure serait hydrogénée par HI, de la formation de $C^{15}H^{26}$.

Les résultats de ces expériences ont conduit M. Cannizzaro à admettre que dans l'acide santonique, l'un des 2 atomes d'oxygène se trouve à l'état d'oxhydryle, et l'autre dans un état particulier, le tout formant le groupe :



dont Vislicenus suppose l'existence dans l'acide hydro-acrylique.

2° *L'action du chlorure d'acétyle et des chlorures de phosphore.* — Le chlorure d'acétyle transforme l'acide santonique en chlorure d'acide en même temps qu'il se forme de l'acide acétique.

$$\begin{array}{l} C^{14}H^{19} \\ | \\ CO.OH \end{array} + C^2H^3OCl = \begin{array}{l} C^{14}H^{19} \\ | \\ CO.Cl \end{array} + C^2H^4O^2$$

Le même chlorure d'acide se produit quand on traite l'acide santonique par le protochlorure de phosphore

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide santonique en des produits cristallisables contenant du phosphore.

Ainsi, ni l'action des chlorures de phosphore, ni celle du chlorure d'acétyle, n'ont rien révélé sur la disposition des atomes d'oxygène de la molécule de l'acide santonique non compris dans le groupe (CO . OH).

Après la communication précédente, M. Cannizzaro appelle l'attention de la section sur les questions relatives aux densités de vapeur anomales. La densité de vapeur de l'hydrate de chloral, dont l'Académie des sciences de Paris a été saisie dernièrement, l'a occupé d'une manière particulière.

Pour démontrer que l'hydrate de chloral se dédouble, à une certaine température, en eau et en chloral anhydre, il faudra, dit M. Cannizzaro, avoir recours à des moyens physiques. Conformément à cette idée, il se propose de construire la courbe de tension de la vapeur de ce composé à différentes températures.

Relativement au point d'ébullition de ce corps, M. Cannizzaro rappelle une idée émise par Mendelejeff, au Congrès de Carlsruhe, avant les travaux de Marignac sur l'acide sulfurique, idée confirmée depuis par les recherches du savant professeur de Genève.

Les oscillations du thermomètre pendant l'ébullition de l'acide sulfurique concentré avaient conduit Mendelejeff à supposer qu'à la température de son ébullition cet acide se décompose.

Avec l'hydrate de chloral, M. Cannizzaro vient d'observer un fait anomal et assez significatif. Quand ce corps est en pleine ébullition, sa vapeur distille à 97°.5, pendant que le liquide non vaporisé est à la température de 105 degrés.

Dans cinq expériences faites à des pressions différentes et moindres que la pression ordinaire, on a constaté que le point d'ébullition du liquide est toujours supérieur à celui de sa vapeur.

V. — Sur les causes de production de la mélasse de betterave.

Par M. Gunning,

Professeur à l'Université d'Amsterdam.

Diminuer la quantité de mélasse qui se forme pendant la fabrication du sucre, ou, ce qui revient au même, la quantité de sucre *immobilisé*, c'est à quoi tendent les efforts des fabricants et des raffineurs de sucre. Il est clair, cependant, que le mal ne pourra être détruit — si tant est qu'il peut l'être — qu'à la condition que l'on en connaisse la cause. La recherche de cette cause a été l'objet de longues et intéressantes investigations faites par le savant professeur d'Amsterdam, et dont nous donnons ici le résumé.

On suppose ordinairement que la mélasse est une solution sursaturée de saccharose, où le sucre se trouve retenu en solution par des matières étrangères, qui en empêchent la cristallisation.

De fait, une quantité de mélasse qui renferme 100 parties d'eau contient aussi environ :

Matières étrangères	150 parties.
Sucre	250 —

Cela veut dire que 100 parties d'eau, déjà chargées de 150 parties de matières étrangères, tiennent en dissolution 250 parties de sucre.

Examinons maintenant les faits suivants :

a. 100 parties d'eau pure ne dissolvent, à la température ordinaire, que 200 parties de sucre pur;

b. Il existe un principe connu sous le nom de *principe du coefficient des sels*, applicable au sucre, d'après les expériences de Feltz et autres chimistes, et d'après lequel l'eau, tenant déjà des sels en solution, ne dissout pas une quantité aussi grande de sucre que l'eau pure;

c. Le principe du coefficient des sels fait exception pour la potasse caustique, le carbonate, le formiate et l'acétate de potassium, dont les solutions dissolvent le sucre en plus grande quantité que l'eau elle-même.

Ayant en vue les faits qui viennent d'être rappelés, ayant constaté que les propriétés de la mélasse ne se confondent pas, en tous points, avec celle du sucre en cet état bien connu de *sucre incristallisable*, M. le professeur Gunning ne s'est pas contenté de l'explication donnée relative à l'*immobilité* du sucre dans la mélasse. Après avoir cherché la cause de la formation de ce produit dans l'influence exercée sur le sucre par certains sels alcalins à base de potasse, il démontre :

1° Qu'il n'existe pas de sucre incristallisable dans la mélasse ;

2° Que tout le sucre contenu dans ce produit est engagé en des combinaisons chimiques définies. Ces combinaisons sont incristallisables et forment, avec une certaine quantité d'eau, des sirops d'où il est impossible de séparer l'eau.

L'auteur n'a pas cru nécessaire de multiplier les arguments tendant à prouver la première proposition. Il rappelle :

1° Que les opérations qui comportent la fabrication et le raffinage du sucre ne produisent l'état incristallisable du saccharose que d'une manière très-passagère : l'opération de la cristallisation rend au saccharose, qui peut être modifié physiquement, sa propriété de cristalliser d'une manière intégrale;

2° Que le sucre incristallisable qui peut se former sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'eau, est au moins deux fois et demi plus soluble dans l'alcool à 85° centigrades, à la température ordinaire, que le saccharose cristallisable. La solution de sucre incristallisable dans l'alcool à 85° centigrades laisse déposer, en quelques heures et sous formes cristallines, le surcroît de sucre.

Si l'on agite la mélasse avec de l'alcool à 85° centigrades, il s'en dissout une grande quantité; mais la solution alcoolique ainsi obtenue ne laisse jamais déposer des cristaux, ni par le repos, ni par l'addition d'alcool plus fort, dont un grand excès, au contraire, y produit la formation d'un liquide sirupeux.

D'après M. Gunning ce sirop est du saccharosate de potasse, mélangé avec des quantités plus ou moins grandes de saccharosate de formiate et d'acétate potassiques.

La présence du saccharosate potassique ($C^{12}H^{21}KO^{11}$) est due à l'action de la potasse caustique sur le sucre, la potasse provenant elle-même de l'action de la chaux sur les sels potassiques pendant la défécation. Cette manière d'envisager les choses nous semble très-rationnelle; car le saccharosate de potasse est un composé très-stable, contrairement à ce que l'on supposait autrefois. Il peut traverser les différentes phases du travail du sucre jusqu'à la cristallisation. La stabilité du saccharosate de potasse, et quelques autres de ses propriétés, autorisent l'auteur à le considérer comme partie constituante de la mélasse. Mais la quantité de ce composé que l'on y trouve ne représente que le dixième du sucre qu'il contient. Le reste, ou les neuf autres dixièmes, se trouve à l'état de saccharosates de sels potassiques à acides organiques, ces composés étant, eux aussi, incristallisables et capables de former des sirops avec très-peu d'eau.

Continuant, l'auteur fait remarquer que l'existence de ces sortes de combinaisons n'est pas en désaccord avec la nature alcoolo-aldéhydique du saccharose; il indique quelques-unes de leurs propriétés, les moyens de les produire et d'en constater la formation.

Dans l'intérêt de l'industrie sucrière, nous demandons la permission de prolonger encore l'exposé, déjà long, de ce résumé.

Les saccharosates sont des sels très-stables et ne se décomposent qu'autant qu'on parvient à en séparer la base sous forme de sel insoluble. Dans ce cas, on peut en retirer le saccharose non altéré. La dialyse parvient à en séparer une partie du sel alcalin et, partant, à mettre en liberté une quantité correspondante de saccharose, qui cristallise par l'addition d'un peu d'alcool. L'auteur indique ensuite un moyen pour reconnaître si un sel donné, quelconque, a la propriété de former avec le saccharose une combinaison de la nature de celles que nous étudions. On dissout le sel avec environ le double de son poids de sucre dans l'eau à la température ordinaire, et à cette solution on ajoute assez d'alcool de façon à ce qu'elle contienne

85 pour 100 d'alcool absolu. Après quelque temps de repos, on voit se former, suivant les cas, soit des cristaux, soit un sirop, soit un mélange de cristaux et de sirops.

Cette méthode est en défaut dans les cas, très-rares d'ailleurs, où les combinaisons sirupeuses sont solubles dans l'alcool fort, et ceux où les sels eux-mêmes sont précipités de leurs solutions aqueuses, sous forme de sirops, par l'alcool.

En employant ces méthodes, M. Gunning s'est assuré que presque tous les sels de potasse à acides organiques sont capables de se combiner avec le sucre, propriétés qui font défaut à la plupart des sels de soude correspondants.

D'après l'auteur, sont exempts de cette propriété : le formiate et l'acétate de soude; les sulfates de potasse et de soude, les chlorures de mêmes métaux, le phosphate et le nitrate de potasse, le carbonate de soude et chlorure de baryum.

Cette nouvelle manière d'envisager les choses explique un grand nombre de faits chimiques et industriels relatifs aux opérations de la fabrication du sucre.

Entre autres faits, elle explique :

1° La présence d'une grande quantité de carbonate de potasse dans les cendres de la mélasse;

2° La difficulté d'évaporer l'eau de la mélasse;

3° L'utilité limitée de la dialyse;

4° La faculté mélassigène attribuée à certains sels et même le paradoxe de M. Anthon, — à savoir qu'un sel peut être à la fois mélassigène positif et mélassigène négatif.

En terminant, l'auteur explique, d'après ses vues, comment un même sel peut être à la fois mélassigène positif et négatif. Une solution de saccharose, saturée à la température ordinaire, laisse déposer des cristaux de sucre quand on y dissout une petite quantité de chlorure de calcium; elle laisse déposer, au contraire, des cristaux de chlorure de calcium, lorsqu'on y dissout, à chaud, une quantité considérable de ce sel.

Le premier cas est celui où une partie du sucre, changé en saccharosate de chlorure de calcium, a besoin, pour acquérir sa constitution sirupeuse, d'une plus grande quantité d'eau que celle qu'il a exigée pour se dissoudre à l'état libre : du sucre doit nécessairement se déposer. Le second cas est celui où tout le sucre, étant changé en saccharosate de chlorure de calcium, l'excès de ce sel ne trouve pas assez d'eau pour rester en solution.

Discussion. — M. Fremy ayant rappelé que le sucre se combine avec le chlorure de sodium, M. Gunning fait observer qu'il s'agit de combinaisons incristallisables, le composé de saccharose avec le chlorure de sodium étant cristallisable.

VI. — Sur la séparation d'un mélange de plomb, zinc et argent.

Par M. F. Maxwell Lyte,

Ingénieur-Chimiste.

C'est un fait connu que le traitement métallurgique des minéraux contenant le plomb, le zinc et l'argent a été entouré, jusqu'à présent, de difficultés assez grandes pour que de tels produits aient été considérés non-seulement comme des non-valeurs, mais encore comme un empêchement à l'exploitation des mines, d'ailleurs nombreuses, qui en sont très-riches. Nous croyons que le procédé découvert par M. Lyte est appelé à remplir les conditions souhaitées depuis si longtemps par l'industrie minière. L'étendue de ce compte-rendu ne permettant pas de décrire la méthode dans ses détails, nous tâcherons d'en suivre seulement les phénomènes chimiques pendant le cours des opérations qu'elle comporte.

Le minerai finement broyé et calciné est traité par l'acide chlorhydrique dilué. Ce traitement se fait dans des bacs en bois résineux, où l'on favorise l'attaque par l'acide, en y ajoutant des barboteurs, qui doivent être alimentés par de la vapeur.

Par ce traitement, on transforme le zinc, le plomb et l'argent à l'état de chlorures : le chlorure d'argent et une partie du chlorure de plomb restent mélangés avec la gangue. La

solution chlorhydrique de ce premier bac est transvasée, encore chaude, dans un second bac où elle se refroidit et laisse déposer la presque totalité du chlorure de plomb tenu en dissolution. Le liquide clair qui se sépare et qui contient encore, outre du chlorure de zinc, un très-grand excès d'acide chlorhydrique, est ramené dans le premier bac par un siphonage et chauffé de nouveau. Par là, on dissout une nouvelle quantité de chlorure de plomb et du chlorure d'argent. On transvase alors cette solution dans le bac où elle doit refroidir. L'expérience démontre que la gangue est épuisée après trois décantations successives. Mais alors il convient de la laver à l'eau bouillante : les eaux du lavage sont ajoutées à la solution acide du second bac. Dans ce dernier, qui contient la totalité des chlorures formés, on ajoute du zinc en barreaux, en plaques ou en menus morceaux, et cela en proportion de la quantité de plomb que le minerai contient.

La réaction qui a lieu dans cette partie du travail, produit la réduction des chlorures de plomb et d'argent, et dissolution du zinc sous forme de chlorure. Le plomb et l'argent se déposent à l'état d'éponge métallique. Il est bon de rappeler que tout l'argent du minerai se trouve dans le mélange soumis à l'action réductrice du zinc, grâce à la solubilité de chlorure d'argent dans une solution concentrée du chlorure de plomb. L'éponge métallique est lavée, comprimée en briquettes, et ces briquettes sont fondues avec 2 ou 3 pour 100 de soude caustique et un peu de charbon. On obtient alors un plomb argentifère, que l'on soumet à la coupellation.

Il reste maintenant à précipiter le zinc du minerai, lequel se trouve à l'état de chlorure, comme celui employé à la réduction. On ajoute à cette solution de chlorure de zinc du lait de chaux jusqu'à *presque* complète précipitation du zinc à l'état d'oxyde.

L'oxyde de zinc, lavé et desséché, est ramené, lui aussi, sous formes de briquettes, que l'on rend aux fabriques de zinc. Ces briquettes renferment généralement de 55 à 70 pour 100 de zinc métallique.

L'exposé très sommaire, que nous donnons du procédé de M. Lyte, montre combien il est rationnel et d'une exécution relativement facile. Il nous reste à ajouter que, d'après son auteur, il permet d'exploiter, avec de grands bénéfices, des minerais non utilisés jusqu'à présent. Ainsi, la tonne de minerai traité par ce nouveau procédé revient à 208 fr. 97 c. et produit 256 fr. 27 c. Soit un bénéfice de 47 fr. 30 c. Une usine qui en traiterait 20 tonnes par our, peut compter sur un bénéfice de 283,800 francs au bout de trois cents jours.

VII. — Sur un procédé de préparation de la pilocarpine.

Par M. Petit,
Pharmacien.

Les feuilles de jaborandi, réduites en poudre grossière, sont épuisées par de l'alcool à 85 degrés. Cet alcoolé est soumis à la distillation pour séparer l'alcool, et le résidu aqueux évaporé jusqu'à consistance d'extrait. Cet extrait est dilué dans de l'eau distillée, pour séparer une matière résineuse d'avec une solution aqueuse qui doit être filtrée. A cette solution filtrée, on ajoute un excès d'ammoniaque, puis on agite le tout avec du chloroforme, qui dissout la pilocarpine. On distille le chloroforme, pour le faire servir à un nouvel épuisement. Trois traitements par le chloroforme sont nécessaires.

Les résidus de la distillation du chloroforme, constitués de pilocarpine impure, sont saturés exactement par de l'acide nitrique dilué. Le produit obtenu, après avoir été additionné d'un peu d'eau et filtré, est évaporé à sec au bain-marie. Par là, on obtient une masse cristalline de pilocarpine encore impure, que l'on purifie en la dissolvant dans de l'alcool à 95° centésimaux, bouillant, et filtrant la solution alcoolique à travers un peu de charbon animal. Par le refroidissement, on a des cristaux de nitrate de pilocarpine pure.

D'après M. Petit, le rendement que l'on obtient est de 5 grammes par kilogramme de jaborandi.

Le nitrate de pilocarpine a un pouvoir rotatoire de + 76 degrés, pour la raie D. Il se prête facilement à la préparation de la pilocarpine.

Cette base s'unit aux acides chlorhydrique et bromhydrique, en donnant des sels cristallisables.

L'auteur en a préparé également un chloroplatinate.

VIII. — Procédé permettant d'extraire la quinidine de la quinoïdine du commerce.

Par M. le docteur J.-E. de Vry.

Par sa grande autorité dans toutes les questions relatives aux quinquinas, on nous saura gré de rendre très-fidèlement dans ce compte-rendu tous les renseignements sur les alcaloïdes des quinquinas fournis par le savant chimiste de La Haye.

La quinoïdine du commerce renferme généralement une quantité plus ou moins grande de *quinidine*, alcaloïde découvert en 1833 par Henry et Delondre et décrit en 1853 par M. Pasteur. Plusieurs observateurs ont méconnu la présence de la quinidine dans les quinoïdines, malgré la facilité avec laquelle cette substance cristallise et la faible solubilité de son iodhydrate, qui exige non moins de 1200 parties d'eau froide pour se dissoudre. M. de Vry rapporte un fait constaté par lui, à savoir que dans une quinoïdine de la maison Jobst, de Sttutgart, achetée à raison de 8 fr. 50 c. le kilogramme, il a trouvé 10 pour 100 de quinidine. Il ajoute que même l'éminent directeur de la fabrique de sulfate de quinine de la maison Jobst, M. Hesse, qui nie encore la découverte de la quinidine faite, en France, en 1833, par Henry et Delondre, et qui a donné arbitrairement à cet alcaloïde le nom de *conquinine*, a commis l'erreur de la laisser dans la quinoïdine (1).

Voici la méthode d'extraction recommandée par M. de Vry :

320 grammes de quinoïdine du commerce sont dissous dans 1 litre de solution chlorhydrique normale (contenant $36^{gr}.5$ de HCl par litre). Si la quinoïdine n'est pas trop impure, on obtient une solution de couleur très-foncée, mais à réaction alcaline. L'auteur fait remarquer, en passant, que cette réaction alcaline appartient à *tous* les sels *neutres* des alcaloïdes des quinquinas, fait important et dont plusieurs auteurs n'ont tenu aucun compte.

La solution chlorhydrique de quinoïdine est chauffée au bain-marie et additionnée d'un $^1/_2$ litre de solution normale de soude caustique (contenant 40 grammes de $NaOH$ par litre). Par là, on précipite une matière résineuse noirâtre, qu'il importe d'éliminer. On obtient alors une solution de couleur peu foncée, dont on peut extraire la quinidine, soit au moyen de l'acide tartrique, soit au moyen de l'iodure de potassium.

A. *Méthode de séparation par l'acide tartrique.* — On précipite tous les alcaloïdes contenus dans la solution, en y ajoutant un excès de soude caustique. Le précipité obtenu, lavé et encore humide, est dissous à chaud dans une solution concentrée d'acide tartrique, contenant par litre un $^1/_2$ équivalent, en grammes, d'acide. Par le refroidissement et le repos, la quinidine se sépare sous forme de tartrate acide, sel peu soluble dans l'eau froide.

B. *Méthode de séparation par l'iodure de potassium.* — Quand on veut employer la méthode de séparation par l'iodure de potassium, on acidule par l'acide acétique la solution séparée de la matière brune résineuse. A ce liquide acétique, on ajoute, peu à peu, de l'iodure de potassium dissous, jusqu'à ce que le trouble laiteux, qui se produit et qui disparaît par l'agitation, devienne persistant. Ce trouble laiteux est dû à la formation d'iodhydrate de quinidine.

M. de Vry ajoute encore quelques mots sur : *l'action de l'acide sulfurique sur une solution alcoolique de quinoïdine du commerce.*

Si, à une solution aussi concentrée que possible de 320 grammes de quinoïdine du commerce dans l'alcool à 95° centigrades, on ajoute 49 grammes d'acide sulfurique dilué dans 100 grammes d'alcool à 95° centigrades, le mélange devient un peu laiteux et se sépare, par le repos, en deux couches. La couche inférieure, sirupeuse, contient, outre une foule d'autres substances, de la cinchonine. La couche supérieure, plus abondante, moins colorée, limpide

(1) Voir au sujet de cette Note l'article du *Moniteur scientifique*, livr. 425, mai 1877, p. 498 et 504.

et très-fluide, contient, avec plusieurs autres principes immédiats, de la cinchonidine, de la quinidine et quelquefois aussi de la quinine.

IX. — Sur la fermentation.

Par M. Gunning.

Existe-t-il chez les microorganismes une vie sans oxygène ? En d'autres termes : la distinction entre des êtres aérobies et anaérobies est-elle fondée ? L'ancienne théorie de Lavoisier est devenue un dogme fondamental : les fonctions des êtres vivants dérivent de la chaleur de combustion de l'oxygène libre.

Mais, fort heureusement, il est vrai que, dans la science, ni la tradition, ni le dogme ne font autorité : une théorie nouvelle ne peut se lever que de l'expérience, et prétendre le droit de prépondérance qu'à la condition que, par l'expérience même, elle soit au moins aussi solidement établie que celle qu'elle veut déroger.

Pour prouver l'existence de la vie sans air, il faut disposer de milieux exempts d'oxygène. Or, les moyens fournis par la balance, puis ceux plus puissants encore que fournissent les réactifs, ne sont pas suffisants pour considérer l'absence totale de l'oxygène dans un milieu donné.

M. Gunning prouve l'insuffisance des moyens ordinaires pour se procurer un milieu exempt d'oxygène en y constatant le changement de couleur du précipité blanc, que le cyanure jaune de potassium produit dans les solutions de ferrosum. Les appareils mis en œuvre pour cette expérience sont :

1° Des tubes de verre vides à la pompe à mercure et scellés à la lampe,

2° Des tubes de verre d'une capacité de 28 à 50 centimètres cubes; où l'on avait mis du phosphore humide, qui ont été vidés, scellés à la lampe et exposés ensuite pendant trois ou quatre semaines à une température de 25 à 30 degrés;

3° Des marteaux d'eau faits à la manière ordinaire ou dans le vide;

4° Des courants continus d'acide carbonique et d'hydrogène de 3 à 400 litres, dans la préparation desquels on avait mis en œuvre tous les moyens connus pour éviter la présence ou le mélange de l'air atmosphérique;

5° Enfin, des tubes de verre, scellés à la lampe, ou bien remplis d'azote ou d'hydrogène aussi purs que possible, et dans lesquels on avait préalablement mis des solutions d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux.

Si dans tous les dispositifs précédents, l'auteur a constaté la présence d'oxygène, il a réussi, par contre, à avoir des milieux privés de cet élément, ou dans lesquels les mêmes moyens qui le décelaient dans les appareils précités, étaient impuissants à le découvrir. Ces milieux étaient formés de tubes vidés ou remplis de gaz purs, et ils contenaient en même temps des mélanges de glucose ou de sels ferreux avec de la potasse : on y a vu se produire et rester blanc le précipité des sels de ferrosum par le cyanure jaune. Ce point fut atteint pendant des périodes qui variaient de un jour à plusieurs semaines.

Tenant compte de ces résultats, M. Gunning croit que l'on ne peut plus considérer comme décisives les expériences sur lesquelles a été basée la théorie des anaérobies. En effet, dans aucune de ces expériences, les précautions pour se débarrasser des dernières traces d'oxygène n'ont été poussées aussi loin que dans les siennes, où, pourtant, le ferrocyanure de ferrosum bleuissait.

Il n'est rien qui autorise à objecter que les microorganismes ont besoin, pour fonctionner, des quantités plus grandes d'oxygène : ni le poids de leur corps, ni leur mode de nutrition, ni aucune autre circonstance, relative à leur existence, n'est connu de façon à nous mettre en état d'apprécier le minimum d'oxygène suffisant à l'entretien de leurs fonctions.

Pour résoudre désormais la question des anaérobies, dit M. Gunning, il faut partir de ce point

de vue, — à savoir que la préparation de milieux, parfaitement exempts d'oxygène, est pratiquement impossible.

Alors, ajoute-t-il, la méthode suivante se présente : que l'on mette des matières fermentescibles et putrescibles, infectées des bactéries qui leur conviennent, en contact avec l'hydrogène ou l'azote aussi pur que possible, dans des tubes scellés à la lampe, ayant soin que la quantité des matières organiques soit aussi grande, et la quantité de gaz pur aussi petite que possible.

Qu'arrivera-t-il alors ? Si les organismes peuvent exister et fonctionner comme anaérobies, les matières organiques continueront à se décomposer et les organismes à se multiplier comme dans les conditions ordinaires. Si, au contraire, les organismes ne peuvent se passer d'oxygène libre, les phénomènes de changement organique et de vie microscopique ne peuvent se présenter que d'une manière passagère. Après un temps plus ou moins long, les organismes, faute d'oxygène, cessent de fonctionner, et la matière organique rentre dans un état de repos complet.

L'auteur décrit plusieurs expériences, établies d'après le principe annoncé plus haut. Les résultats de ces expériences ont été *constamment* défavorables à l'hypothèse des fonctions physiologiques anaérobies (1).

Discussion. — A la suite de cette intéressante communication, quelques objections ayant été soulevées par M. Béchamp, M. Gunning s'explique sur les deux points suivants :

1° Les dispositions expérimentales mises en œuvre pour résoudre la question des anaérobies semblent de nature à faire croire que ce n'est pas l'absence d'oxygène qui fait cesser les phénomènes, mais bien l'accumulation des produits de désassimilation des êtres microscopiques, lesquels produits pourraient nuire à la vie, comme cela a lieu chez les êtres supérieurs.

2° Le fait que l'absence totale ou presque totale de l'oxygène change complétement les fonctions physiologiques des microorganismes, ne prouve-t-il pas qu'il y a véritablement deux modes de vie exprimés dans l'antithèse : aérobie et anaérobie ?

Quant à la première objection, M. Gunning ne la croit pas fondée. D'abord, parce que la disposition de plusieurs de ses expériences se prête très-peu à l'application de l'hypothèse que l'on a faite.

Ensuite, parce que, si l'accumulation des matières dont il a été question était nuisible, elle devrait avoir pour conséquence un ralentissement graduel du phénomène, tandis qu'il a toujours observé une fermentation très-courte, suivie d'une cessation presque secondaire.

A la seconde objection, M. Gunning répond que la notion de « fonction physiologique » qui est peut-être très-propre à caractériser, d'une manière provisoire, des phénomènes complexes de la vie, lui paraît inadmissible dans le sens de cause de phénomènes chimiques déterminés. Il y a d'ailleurs entre ces « soi-disant » modes de vie une différence essentielle qui ne réside pas dans les organismes : c'est précisément la présence d'une quantité plus ou moins grande d'oxygène. Cette différence suffit pour expliquer les changements que les substances organiques subissent dans l'une et dans l'autre de ces cas. La fermentation, qui est corrélative de la vie sans air, n'est autre chose, au point de vue chimique, que la scission d'une molécule très-complexe, en des molécules moins complexes, appartenant à deux catégories : l'une très-oxygénée (c'est ordinairement celle de l'acide carbonique), l'autre plus ou moins hydrogénée (alcools, acides gras supérieurs, ammoniaque, hydrogène ou carbures d'hydrogène). On comprend aisément que, lorsque cette scission s'opère en l'absence totale ou presque totale de l'oxygène, ces matières hydrogénées puissent devenir libres; qu'elles persistent dans les

(1) M. Charles Blondeau est de l'avis de M. Gunning. Voici, en effet, comment il s'exprime dans un de ses articles (*Moniteur scientifique*, octobre, 1876, p. 1011) : « Il n'y a point d'être anaérobie; tous les êtres ont besoin d'air pour vivre, car ils ont besoin de respirer pour produire la chaleur qui leur est nécessaire, et le ferment éprouve ce besoin plus que tout autre; aussi a-t-on observé qu'il respire plus activement que les poissons, et autant, toute proportion gardée, que les animaux à sang chaud. » D^r^ Q.

liquides, ou s'en dégagent sous forme de gaz; tandis que dans le cas où cette scission a lieu en présence d'un excès d'oxygène, ces matières, au moment même de leur évolution, à l'état naissant, sont brûlées par l'oxygène et n'existent donc plus que sous forme d'acide carbonique et d'eau. C'est la vie à l'air. Voilà la *fonction physiologique*, qui dans ce cas n'est qu'un mot, remplacée par des fonctions chimiques bien connues.

M. Gunning ajoute que cette explication n'est que l'évolution naturelle des idées de MM. Liebig et Hoppe-Seyler sur ce sujet.

SUR LES SYSTÈMES DE NOTATIONS CHIMIQUES

LETTRE DE M. BERTHELOT A M. MARIGNAC (1).

Permettez-moi de rectifier d'abord, en ce qui touche l'enseignement de la chimie en France, des opinions répandues, peut-être non sans intention, à l'étranger, et dont je trouve l'expression dans les premières pages de votre article. Aucun règlement n'impose aux professeurs des Facultés tel ou tel langage; en fait, les deux notations par équivalents ou par atomes, sont à peu près également représentées dans nos cours. A la Sorbonne, MM. Vürtz et Friedel professent deux cours d'après le système des atomes; le Collége de France a présenté, l'an dernier, conformément à un rapport que j'avais été chargé de lui faire, et le ministre a nommé nn professeur de chimie qui emploie la notation atomique. Dans les examens, les deux notations sont également acceptées; et, s'il y avait quelque pression sur les candidats, elle serait plutôt exercée par les partisans des atomes. La question est donc absolument libre, au point de vue officiel. Si la notation atomique n'a pas prévalu entièrement en France, c'est qu'elle n'a pas réussi jusqu'à présent à se concilier la majorité des savants, et cela bien que les imputations d'être animés d'un esprit arriéré et rétrograde n'aient pas été ménagées aux partisans des équivalents.

Permettez-moi de vous signaler maintenant quelques observations sur le fond de la question. Elle s'est présentée devant l'Académie des sciences de Paris sous deux points de vue : le système des atomes et le langage ou notation des poids atomiques. Vous séparez avec raison les deux choses. J'avais essayé de le faire, avec moins d'autorité, dans mon dernier ouvrage *Sur la synthèse chimique*, en exposant l'ensemble du système avec développement, mais sans l'adopter, et en déclarant d'autre part la notation susceptible de certains avantages et inconvénients. La polémique récemment élevée n'a pas comporté une forme aussi méthodique; je crois cependant m'être maintenu dans les mêmes termes généraux, n'ayant cessé de déclarer que les deux langages expriment les mêmes idées, et cela de la même manière dans la plupart des cas, sauf quelques avantages spéciaux à chacune des notations. Il me semble que vos conclusions sont à peu près les mêmes.

La définition des équivalents, que vous me reprochez de ne pas donner, a été présentée cependant dans le cours de cette discussion, et je prendrai la liberté de la reproduire : « Les équivalents expriment, à mon avis, les rapports de poids suivant lesquels les corps se « combinent ou se substituent les uns aux autres. » Ces rapports sont susceptibles d'être déterminés par la balance avec une précision bien supérieure à celle de la plupart des lois physiques. Cependant, l'expérience prouvant que les corps se combinent souvent entre eux, suivant plusieurs rapports multiples les uns des autres, il en résulte que les équivalents eux-mêmes ne sont déterminés qu'à un multiple près d'une certaine unité, précisément comme les axes en cristallohraphie. Le choix de l'unité propre à chaque corps donne lieu dès lors à uu certain arbitraire. On peut la déterminer d'après des considérations purement chimiques qui ne font jamais défaut, je veux dire en cherchant le poids qui satisfait le mieux à l'ensemble des réactions du corps et qui en donne la représentation la plus simple et la plus conforme aux analogies.

(1) Réponse à son article (*Moniteur scientifique*, septembre 1877, livr. 429, p. 920).

Ces analogies se traduisent en général par des règles précises, fondées sur la substitution réciproque des métaux et des métalloïdes, la formation des oxydes et des acides, et leurs combinaisons réciproques; enfin, les proportions multiples suivant lesquelles les élements s'unissent. Dans un seul cas, celui de l'alumine, on a été conduit à invoquer des analogies plus délicates tirées de l'existence d'une classe remarquable de sels doubles et corroborées par la similitude générale des réactions de cette base avec celle des sesquioxydes. C'est seulement en seconde ligne et pour préciser le caractère parfois un peu vague des analogies chimiques, que l'on a fait intervenir les propriétés physiques, telles que la densité gazeuze, la chaleur spécifique, la forme cristalline, le volume moléculaire dans l'état solide, etc.

Le rôle et l'importance relative de ces propriétés physiques dans la détermination des équivalents me paraissent faire toute la différence qui existe entre votre manière de voir et la mienne. S'il était possible de faire concorder exactement les équivalents avec les densités gazeuzes, comme l'ancienne école atomique avait espéré l'accomplir, on parviendrait à des nombres que tous les chimistes adopteraient probablement. C'est du moins ce qui est arrivé en chimie organique où les poids équivalents de tous les composés sont les mêmes pour tout le monde. Malheureusement, cet accord n'existe pas en chimie minérale. De là, la tentative de la nouvelle école pour établir les poids atomiques sur la base des chaleurs spécifiques. Mais je persiste, malgré l'autorité de votre opinion, dans la pensée que cette base n'offre pas une solidité théorique suffisante, toutes les fois qu'elle est en contradiction avec les densités gazeuses. Les chaleurs spécifiques des gaz simples qui obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac (obéissance traduite par la constance de leur densité gazeuse), sont nécessairement les mêmes sous le même volume, parce que la chaleur spécifique mesure le travail mis en jeu dans l'accomplissement de ces lois. Si les chaleurs spécifiques des éléments sous la forme solide ne conservent pas les mêmes rapports que sous la forme gazeuse, c'est pour l'une des deux raisons suivantes : ou bien les chaleurs spécifiques des divers éléments solides changent avec la température d'une manière illégale, comme je le pense, ou bien deux molécules gazeuses se sont réunies en une seule molécule solide, comme le supposent les atomistes. Dans un cas comme dans l'autre, les chaleurs spécifiques solides me paraissent devoir être écartées de la détermination des équivalents absolus (1).

J'insiste d'autant plus sur ce point que les nouveaux équivalents, en attribuant à ce mot la signification extensive que vous lui donnez à juste titre, introduisent une complication indéniable dans les réactions de la chimie. Dans votre travail classique sur les chaleurs spéciques des dissolutions salines, n'avez-vous pas été obligé vous-même, pour exprimer nettement les analogies et le parallélisme des propriétés, de doubler les poids atomiques des acides chlorhydrique, azotique, et ceux de leurs sels alcalins en écrivant :

$$H^2Cl^2;\ Na^2Cl^2;\ Az^2O^5,H^2O;\ Az^2O^5,K^2O;$$

n'avez-vous pas même été conduit à doubler l'acide acétique et les acétates :

$$C^4H^6O^5,H^2O;\ C^4H^6O^3,K^2O;\ \text{etc.?}$$

La même nécessité s'est imposée à tous ceux qui ont voulu écrire les relations équivalentes des acides, de l'eau et des bases, comme en témoignent les remarquables Mémoires de M. Thompson sur la Thermochimie, et jusqu'à la nouvelle édition de Gmelin qui se publie aujourd'hui en Allemagne (voir, entre autres, l'acide iodique : I^2O^5,H^2O).

La concordance entre les nombres adoptés par les partisans des nouveaux poids atomiques est donc plus apparente que réelle.

Mais je ne veux pas prolonger cette controverse, du moment surtout où il s'agit seulement entre nous d'assigner telle ou telle valeur spéciale à l'unité dont les équivalents divers d'un même corps sont nécessairement les multiples. Restreinte à ces termes, la question ne pré-

---

(1) Je ne saurais accepter votre opinion sur la valeur absolue de la loi de Wœstyn dans le calcul de la chaleur spécifique des composés solides. Vous n'ignorez pas que M. Kopp, qui a traité cette question d'une manière si approfondie en 1864, a été obligé, pour vérifier cette relation, d'attribuer aux éléments solides dans leurs combinaisons des chaleurs atomiques variables depuis 6.4 (argent, chlore, azote) jusqu'à 4 (oxygène), 2.3 (hydrogène) et 1.8 (carbone).

sente pas, à mon avis, l'importance excessive qui lui a été donnée depuis vingt ans. La nouvelle école atomique n'a pas, ce me semble, justifié sa prétention de changer le fond même de la doctrine chimique et de fonder une *chimie moderne*, essentiellement différente de l'ancienne chimie. Elle n'a fait que mêler le réseau de ses hypothèses avec l'ensemble de nos lois démontrées, au grand détriment de l'enseignement de la science positive. Je crois qu'il conviendrait désormais d'écarter tous ces systèmes, afin de tourner l'esprit des jeunes savants vers les horizons réellement nouveaux et riches en découvertes de la mécanique moléculaire.

Beuzeval-sur-Dives (Calvados), 10 août 1877.

RÉPONSE DE M. MARIGNAC

Je ne puis que m'estimer heureux de ce que les remarques que j'ai présentées récemment dans ce journal (1) sur les systèmes de notations chimiques, aient donné lieu à l'intéressant article qui précède. Je désire cependant le faire suivre de quelques observations.

J'ai reproché aux équivalents chimiques de n'être susceptibles d'aucune définition précise et générale. M. Berthelot, en combattant cette opinion, me paraît au fond la confirmer, car il est forcé d'en donner une double définition. Tantôt ils expriment les rapports suivant lesquels les corps se substituent les uns aux autres ; c'est là, en effet, une notion précise, celle que j'ai appelée *l'équivalence chimique réelle ;* mais elle ne s'applique que dans certains cas particuliers. Tantôt ce sont les rapports suivant lesquels les corps se combinent, ou plutôt l'un des rapports multiples les uns des autres, suivant lesquels les combinaisons peuvent avoir lieu : dans ce cas la question de l'équivalent reste indéterminée et plus ou moins arbitraire. Encore faut-il ajouter qu'on ne voit pas toujours pourquoi l'on a appliqué à l'équivalent d'un corps l'une ou l'autre de ces deux définitions. Ainsi l'aluminium, comparé aux métaux qui ont toujours paru le plus s'en rapprocher, c'est-à-dire à ceux des terres et et des terres alcalines, a une valeur de substitution parfaitement déterminée, et cependant ce n'est pas elle qu'on a choisi pour fixer son équivalent.

Comme le remarque M. Berthelot, nous ne différons guère que par l'opinion que nous nous faisons du rôle et de l'importance relative des propriétés physiques dans la détermination des équivalents. Il est possible que je m'exagère cette importance. Mais M. Berthelot, de son côté, ne s'abuse-t-il pas lorsqu'il pense que les considérations chimiques seules suffisent pour diriger le chimiste dans cette détermination, et ne cède-t-il pas alors à cette influence qu'il a souvent reprochée à ses adversaires de subir, qui fait que certaines notions nous semblent très-naturelles par la seule raison que nous les avons toujours admises? Si l'équivalent adopté pour l'aluminium n'était pas confirmé par la chaleur spécifique de ce métal, par la densité de vapeur de son chlorure et par de nombreuses relations d'isomorphisme, est-il bien certain qu'on n'hésiterait pas entre les formules AlO et Al^2O^3 pour l'alumine ? Ce qui pourrait le faire supposer, c'est le nombre des corps pour lesquels la détermination de l'équivalent est demeurée douteuse tant que l'on n'a pas eu pour se diriger le contrôle des propriétés physiques, par exemple le silicium, le zirconium, le glucinium et le groupe nombreux des métaux de la cérite et de la gadolinite. Tout ce que je demande, c'est que l'on attribue la même valeur à ces mêmes considérations lorsqu'il s'agit de corps plus répandus.

M. Berthelot me reproche aussi d'être, pour ainsi dire, en contradiction avec moi-même, parce que dans mes recherches sur les chaleurs spécifiques des dissolutions salines, j'ai dû doubler les poids moléculaires de certains corps pour mieux exprimer le parallélisme des propriétés de quelques groupes composés. Il est vrai qu'il m'a paru plus naturel, en comparant entre eux les sels d'un même acide, de rapporter leurs propriétés à des quantités équivalentes, c'est-à-dire renfermant toujours la même proportion d'acide. Mais si cela m'a forcé de grouper ensemble deux molécules d'un chlorure ou d'un azotate alcalin, j'ai dû, par la même

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre 1877, livr. 429, p. 920.

raison, en rapportant les chaleurs spécifiques des dissolutions de sulfate d'alumine ou de phosphates alcalins, prendre pour unité de poids de ces sels des quantités réellement équivalentes aussi à celles des autres, mais qui ne représentent que des fractions des équivalents admis pour ces corps. M. Berthelot n'en conclut pas cependant qu'il en résulte la preuve qu'on devrait formuler l'alumine AlO et l'acide phosphorique $PhO^5/_3$, et modifier dans ce sens les équivalents de l'aluminium et du phosphore.

On peut avoir quelque intérêt à comparer certaines propriétés des corps en les rapportant à des poids chimiquement équivalents, dans le cas même où ces poids ne correspondent ni aux poids moléculaires ni aux équivalents adoptés par l'usage, sans que l'on puisse en conclure qu'ils devraient leur être substitués comme symboles de notations.

D'ailleurs, je reconnais, avec M. Berthelot, qu'il ne faut pas exagérer l'importance de ces questions dont la solution ne changera rien aux lois et aux théories principales de la chimie, et qui ne seront probablement entièrement résolues que lorsque nous aurons une connaissance beaucoup plus approfondie de la constitution moléculaire des corps composés. Or, cette constitution nous sera sans doute révélée par des recherches de mécanique moléculaire telles que celles de Thermochimie par lesquelles ce savant rend à la science de si grands services.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 15 octobre. — Sur quelques applications des fonctions elliptiques. Note de M. Hermite.

— Note sur les mouvements des apsides des satellites de Saturne, et sur la détermination de la masse de l'anneau; par M. F. Tisserand.

— Sur la non-transparence du fer et du platine incandescents; par M. G. Govi. — Une Note insérée dans les *Comptes-rendus* de l'année 1867 (t. LXIV, p. 778-779) donne la description d'une expérience d'après laquelle le fer porté au rouge-cerise, presque au blanc, deviendrait transparent, même sur une épaisseur de 5 millimètres. Le savant auteur de cette Note (qui ne paraît cependant pas avoir été témoin de l'expérience, puisqu'il a soin de dire qu'elle lui a été *signalée*) cherche à rattacher la transparence du fer rougi aux phénomènes de dialyse gazeuse qui se produisent, comme on sait, à travers les métaux fortement chauffés.

Il est assez difficile de comprendre qu'il puisse exister une relation quelconque entre les phénomènes d'osmose et la transparence des corps, quand on voit que les matières les plus transparentes, le quartz, le spath, le verre, etc , à moins d'être fêlées, ne peuvent donner lieu à aucune dialyse, ni liquide, ni gazeuse, tandis que la porcelaine dégourdie, le papier parcheminé, les bois poreux, etc., qui n'ont aucune, ou presque aucune transparence, se laissent librement traverser par les courants osmotiques. Quand bien même le fer rouge serait aussi transparent que du cristal, il ne s'ensuivrait donc pas qu'il dût être un bon dialiseur.

Mais est-il au moins vrai que le fer porté au rouge-cerise ou au blanc acquière une véritable transparence? Une expérience fort simple paraît prouver le contraire.

Suivent une série d'expériences décrites par l'auteur :

« Il est donc permis d'affirmer, d'après ces expériences, que ni le fer, ni le platine, en couches épaisses ou minces, portés au rouge ou au blanc, ne se laissent traverser par la lumière. Comment se peut-il donc que les praticiens aient cru avoir constaté la transparence du fer rouge? Il est probable qu'ils ont été trompés par des phénomènes de refroidissement local, qui se produisent assez facilement sur des corps minces, bons conducteurs, et dont la chaleur spécifique n'est pas bien grande, lorsque ces corps sont en contact avec d'autres matières plus froides. »

— Emploi de l'eau de chaux pour fixer les acides gras des eaux d'alimentation des chaudières, dans les machines pourvues de condenseurs à la surface. Lettre de M. Hetet. —

Cette Note, ayant de l'importance au point de vue des articles que nous avons publiés dans le *Moniteur scientifique* (1), nous allons la publier telle que la donne le *Compte-rendu*.

Je viens vous prier de vouloir bien rappeler à l'Académie la méthode que j'ai imaginée pour le dégraissage des eaux d'alimentation des chaudières, pour les machines pourvues de condenseurs à surface.

Les matières grasses introduites dans la vapeur, pour la lubréfaction des tiroirs et des cylindres, y subissent la décomposition en acides gras et en glycérine. Entraînés au condenseur, ces produits de la saponification par la vapeur sont apportés à la chaudière par l'eau d'alimentation, ils s'y accumulent, et l'eau des bouilleurs n'est bientôt qu'une émulsion d'acide gras en ébullition.

Ces acides ne tardent pas à attaquer les tôles et à former d'énormes dépôts noirs et denses, mélanges de savons de fer et d'oxyde de fer en proportions variables. Ces dépôts adhèrent fortement aux surfaces métalliques, ils sont très-difficiles à enlever, et les tôtes qu'ils recouvrent, isolées par eux du contact de l'eau, sont sujettes à de dangereux coups de feu.

Il importait donc à la conservation et à la sécurité des appareils à vapeur de ne laisser arriver aucun acide gras dans les chaudières, ou tout au moins de les engager à l'avance dans une combinaison inoffensive par elle-même et indécomposable par l'action des métaux en contact; il fallait aussi que le moyen fût simple et économique.

Je suis parvenu à obtenir cet important résultat en engageant les corps dans des combinaisons insolubles à l'aide d'une solution aqueuse de chaux. Tel est le principe de la méthode appliquée au dégraissage de l'eau d'alimentation qui ne laisse plus arriver aux chaudières qu'une eau neutre ou même légèrement alcaline, entraînant seulement un savon calcaire insoluble et la glycérine devenue libre, corps sans action sur les tôles et n'adhérant pas sur elles.

Le procédé consiste encore à faire la réaction chimique et à l'achever complétement avant l'arrivée aux chaudières de l'eau d'alimentation. Par ce moyen, on préserve les chaudières de l'usure rapide que produisaient les acides gras, en même temps qu'on empêche la formation des dépôts de savons ferrugineux, très-adhérents et très-dangereux par les phénomènes de surchauffe qu'ils occasionnent.

On sait les avantages attribués à l'usage des condenseurs à surface: faire l'alimentation avec de l'eau distillée chaude, pour éviter les dépôts salins ou calcaires; rendre inutiles les extractions et économiser le combustible. Or, ces précieux avantages sont perdus par l'action corrosive des acides gras, action qui n'avait pas été prévue; les chaudières sont usées moitié plus vite qu'autrefois. L'emploi méthodique de l'eau de chaux, en empêchant les acides d'arriver aux chaudières, les préserve de toute attaque et les fera durer plus longtemgs qu'avec l'ancien système. Par l'application de ma méthode, les condenseurs à surface ont donc reconquis tous les avantages qu'on en espérait.

Une autre conséquence fâcheuse de l'entraînement des corps gras aux chaudières était l'impossibilité de faire de l'eau potable par condensation de la vapeur, ce qui, sur un point important, compromettait l'hygiène des équipages. Aujourd'hui qu'il n'y a plus de corps gras libres dans les chaudières, la vapeur qui en provient donne, en se condensant dans les réfrigérants spéciaux, une eau sans odeur et sans goût, d'une potabilité irréprochable.

Après des essais nombreux et dont les résultats ont été tout à fait démonstratifs, ma méthode a été appliquée à plusieurs navires de l'État; elle devra s'étendre à toutes les machines munies de condenseurs à surface. (Renvoi à la Commission des arts insalubres.)

— Sur les ravages produits dans les vignes du Narbonnien par la maladie de l'anthracnose ou charbon. — Note de M. L. Porte.

— MM. Serrès et Rérat adressent une Note relative à l'emploi du colza et de la navette, semés au milieu des vignobles, pour préserver la vigne de la gelée.

On sème le colza ou la navette en octobre ou en novembre : au mois de mai, c'est-à-dire à l'époque où les gelées sont le plus à craindre, ces plantes, ayant acquis une hauteur de plus d'un mètre, protègent la vigne contre la gelée. Dès qu'on n'a plus de gelées à craindre, on coupe les tiges, on sarcle la terre; la vigne, dont la pousse avait d'abord été retardée, se développe alors avec vigueur; au bout de quinze jours, elle présente un développement comparable à celui des vignes voisines. La dépense est d'environ 1 franc pour 24 ares de vignes. Les tiges de colza et de navette fournissent d'ailleurs un excellent engrais.

Les auteurs, ayant remarqué que le terrain ne présente plus de trace de vers blancs ni d'aucune larve d'insecte, sont conduits à se demander s'il n'y aurait pas là encore un remède contre le phylloxera.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1877, livraisons de mars, p. 331, et mai, p. 451 : Sur quelques causes peu connues de détérioration des chaudières a vapeur.

— Réponse à une Note de M. Stephan (1), relative à la découverte de la planète (174); par M. J. Vatson.

— Sur un cas de réduction des fonctions abéliennes aux fonctions elliptiques; par M. Brioschi.

— Formation de l'allylène aux dépens de l'anhydride bromocitrapyrotartrique; par M. Bourgouin.

— Sur la dibrométhylcarbylamine; par M. Tcherniak.

— Recherches sur la constitution physique du globule sanguin; par M. A. Béchamp. — Malgré de nombreuses tentatives, on n'a pas encore la démonstration topique de l'existence séparée d'une membrane dans le globule sanguin. Cependant, cette membrane peut être aussi facilement mise en évidence que celle du jaune des œufs d'oiseau ou des cellules les mieux caractérisées; j'ajoute que cette démonstration a une haute importance physiologique.

Le moyen qui m'a permis de mettre en evidence, dans de nombreux exemples, la membrane d'enveloppe des globules rouges, consiste à nourrir ces globules dans de la fécule soluble, à rendre ainsi la membrane plus résistante à l'action de l'eau, et plus visible à la fois, tout en lui conservant ses propriétés osmotiques.

Les exemples que j'ai recueillis me paraissent suffisamment nombreux pour permettre d'affirmer que les globules sanguins sont bien réellement constitués comme tous les éléments cellulaires parfaits, qui remplissent d'importantes fonctions dans les phénomènes de la vie de nutrition. Plusieurs phénomenes s'expliquent aisément par sa présence. Je n'en citerai qu'un. On sait que le sérum du sang ou le plasma est riche en soude; le globule, en potasse. Si, grâce à l'enveloppe, l'hématie est le siége d'un mouvement d'osmose nécessaire à la vie, ce partage s'explique; la nature spéciale de la membrane s'oppose à l'échange osmotique et à l'équilibre. Tant que l'enveloppe garde ses propriétés, c'est-à-dire est vivante, rien ne sort du globule et n'y pénètre que ce qu'elle laisse passer.

J'ajoute que, durant ces longues expériences, il m'est arrivé, en variant les milieux, de voir les globules sanguins se résoudre en granulations moléculaires; de plus, même en n'employant pas la crésote ou l'acide phénique, et en n'évitant pas le contact de l'air atmosphérique, il est rare de voir apparaître les bactéries, et le sang ne se putréfie pas.

— Sur les débris organisés contenus dans les quartz et les silex du Roannais; par M. B. Renault.

— Recherches sur la glycogénèse végétale; par M. V. Jodin. — Des faits exposés dans ce Mémoire, on peut, avec une certaine probabilité, tirer les conclusions suivantes :

1° Les végétaux supérieurs, en grand nombre sinon tous, contiennent des matières sucrées répandues dans leurs organes. Généralement, cette matière sucrée est un mélange de saccharose et de sucre interverti en proportions variables.

2° Dans une même plante, le taux saccharimétrique est généralement le plus faible dans les feuilles. Il s'élève et atteint ordinairement son maximum dans certaines parties : fleurs, fruits, tiges et racines qui ne possèdent que transitoirement, ou à un très-faible degré, la fonction chlorophyllienne.

3° Le faible taux saccharimétrique des feuilles ne peut être invoqué comme une preuve contre la production directe du sucre par ces organes. Les observations de M. Boussingault sur les feuilles d'un tilleul atteint de miellée, celles que j'ai faites sur les feuilles de laurier C., paraissent bien difficiles à expliquer, si l'on n'admet pas que la feuille possède à un degré quelconque la fonction glycogénique, fonction qu'elle peut, du reste, partager avec d'autres organes.

4° D'autre part, la présence constante de certains sucres dans tous les champignons paraît prouver manifestement l'indépendance de la fonction glycogénique et de la fonction chlorophyllienne. Ces deux fonctions se trouveraient, pour ainsi dire, juxtaposées dans la feuille verte, sans entretenir entre elles une relation de causalité immédiate.

---

(1) Voir notre numéro d'octobre, séance du 27 août.

5° C'est là le point où l'expérience doit intervenir en formulant ainsi le problème :

Rechercher quelles sont les influences qui font varier le taux saccharimétrique des feuilles; en particulier, quelle est la nature du rapport qui peut exister entre ces variations et l'exercice de la fonction chlorophyllienne; enfin, pour conserver au problème ses limites naturelles, que l'expérience ne peut restreindre, rechercher si la production de quelque autre principe immédiat possède seul ou partage avec le sucre une relation définie avec la fonction chlorophyllienne.

— Recherches des corps gras introduits frauduleusement dans le beurre; par M. C. Husson.

Conclusion. — En résumé, on reconnaîtra que le beurre naturel est de bonne qualité, en traitant un poids déterminé par un mélange à parties égales d'éther à 66 degrés et d'alcool à 90 degrés, dans les proportions de 10 pour 100.

On opère la dissolution en plaçant le mélange dans un bain-marie, à la température de 35 à 40 degrés, puis on laisse refroidir jusqu'à 18 degrés. Au bout de vingt-quatre heures, le beurre naturel doit laisser un dépôt de margarine pure, qui, desséché, ne devra pas être supérieur à 40 pour 100, ni inférieur à 35. Une augmentation dans ces chiffres serait un indice certain de falsification à l'aide de suif de bœuf, de veau ou de mouton, Une diminution, au contraire, indiquerait un mélange de Margarine Mouriès, d'axonge ou de graisse d'oie. L'observation microscopique indiquera quelle est la matière grasse employée pour cette fraude.

(Voir plus loin une Note sur le même sujet d'un journal américain.)

— Rapports entre les variations barométriques et la déclinaison du soleil; par M. A. Poey.

— M. Capellini adresse un nouveau Mémoire relatif aux cétacés fossiles de l'Italie.

— **Séance du 22 octobre.** — M. Tresca annonce que M. Gaillot lui a fait remettre, conformément aux instructions de l'illustre Le Verrier, les deux fascicules du tome XIV des *Annales de l'Observatoire* qui contiennent les Tables d'Uranus et de Neptune : ce sont les dernières.

M. Le Verrier, ajoute M. Tresca, avait l'intention de résumer, dans une courte introduction, l'histoire de son immense travail, les résultats auxquels il a été conduit, les questions nouvelles que ces résultats soulèvent et dont l'étude s'impose aux géomètres de l'avenir.

Nous avons lieu de penser que les papiers de M. Le Verrier ne contiennent pas un grand nombre de Mémoires inédits; il faudra les compulser avec soin. Mais, dès à présent, on peut affirmer que sa correspondance astronomique avec les Herschel, les Airy, les Struve, les Encke, les Adams, les Hind, devra être religieusement recueillie; elle forme un des plus curieux enseignements de l'histoire de l'astronomie moderne, et l'Académie des sciences tiendra certainement à honneur de prendre l'initiative des mesures nécessaires pour en assurer la publication.

— Sur quelques applications des fonctions elliptiques (suite); par M. Hermite.

— Résumé d'une histoire de la matière (premier article); par M. Chevreul. — Dans ce résumé, nous lisons une dissertation sur l'alchimie que M. Chevreul a beaucoup étudiée et que nous allons reproduire.

L'*alchimie :* Son origine est étrangère à la science, à la recherche de la vérité, à l'amour de la vérité. Née de l'amour de l'homme pour la richesse vénale, de son amour pour l'or ou pour l'argent (M. Chevreul ne crache pas absolument dessus non plus), l'alchimie a dit : Je change par mon art les métaux communs en or ou en argent, les pierres communes en pierres précieuses. Les écrits alchimiques les plus anciens et des plus remarquables sont de Geber, qui vécut probablement au IXe siècle.

Ce ne fut guère que quatre siècles après lui que l'alchimie fut pratiquée dans la vue de parer aux infirmités, aux maladies de l'homme au moyen de préparations appelées *quintessences, elixirs, arcanes, panacées,* etc.

L'alchimie présente-t-elle quelque chose de scientifique, c'est-à-dire peut-on en démontrer la vérité? Non! réponse qui ne signifie pas que les alchimistes n'aient rien découvert de nouveau.

Quelle était la base de l'alchimie?

L'idée de la *fermentation panaire.*

De la farine de froment réduite en pâte au moyen de l'eau abandonnée plusieurs jours à elle-même s'échauffe, se boursouffle en un mot, *lève*, et la pâte, ainsi levée et chauffée, donne du pain levé, présentant à l'intérieur des interstices appelés *yeux*, tandis que, si la pâte récente eût été chauffée, on aurait obtenu le *pain azyme*, tout à fait compacte.

Que signifie le pain *azyme?* Du pain préparé *sans levain.* Et qu'est-ce que ce levain (ζύμη)? C'est de la pâte levée, fermentée et appelée *ferment*, parce qu'on avait reconnu qu'en la disséminant dans de la farine qu'on malaxait avec de l'eau, le mélange levait dans un lieu convenablement chaud, quelques heures après sa préparation.

Revenons aux alchimistes fixant leur attention sur ces phénomènes; ils s'étaient dit : le *levain* ayant la propriété de changer la pâte de froment en sa propre substance, prenons des matières convenables, préparons un *ferment* que nous appellerons *pierre philosophale* et qui, à l'instar du *levain de pâte, changera les métaux imparfaits en or et en argent*, idée tout à fait conforme à ce qu'on lit dans une prétendue lettre d'Isis à son fils Horus : — Rappelle-toi, dit-elle, que l'homme engendre un homme, que le lion engendre un lion et le chien un chien : *c'est ainsi que l'or produit de l'or.*

Qu'étaient les métaux pour les alchimistes?

Ils les considéraient comme immédiatement formés de trois principes : le *soufre*, le *mercure*, et l'*arsenic* ou le *sel*. Geber admit l'*arsenic*, mais au XVI^e siècle, d'après les travaux de Isaac le Hollandais et les écrits attribués à Basile Valentin, le *sel* fut admis à l'exclusion de l'arsenic.

Tous les métaux étaient donc formés immédiatement de *soufre*, de *mercure* et de *sel*, en des proportions diverses, et chacun de ces trois principes se composait lui-même des quatre éléments : la *terre*, l'*eau*, l'*air* et le *feu*.

Cette doctrine fut généralement celle des alchimistes jusqu'au XVII^e siècle, ou l'alchimiste Becher combattit l'existence des *quatre éléments* et l'opinion que les métaux étaient formés de *soufre*, de *mercure* et de *sel*. Il fut donc l'auteur d'une *Nouvelle alchimie*, en conservant toujours la base de l'art, le *principe de la fermentation.*

— Sur une des causes de la coloration en rouge des feuilles du *cissus quinquefolia*; par M. CHEVREUL. — J'ai reconnu, le 14 octobre (jour du grand scrutin), que la lumière du soleil est une des causes qui concourent au développement de la couleur rouge des feuilles du *cissus quinquefolia* (vigne vierge), aux dépens de la chlorophylle, car celle-ci peut conserver toute l'intensité de sa couleur verte dans la partie des feuilles qui se trouve préservée de la lumière du soleil par d'autres feuilles qui les recouvrent.

— De l'ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans les bourgeons de quelques légumineuses; par M. A. TRÉCUL.

— Modifications apportées aux conditions de *maxima* des électro-aimants par l'état de saturation magnétique plus ou moins complet de leur noyau magnétique; par M. Th. DU MONCEL.

— Préparations de sulfure de carbone amené à l'état solide au moyen de la gélatine; par M. E. CASSIUS. — J'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie des échantillons de sulfure de carbone artificiellement solidifié.

Les flacons étiquetés n^os^ 1, 2 et 3 contiennent respectivement 25, 50 et 75 pour 100 de sulfure de carbone.

Voici quel est le procédé que j'emploie pour obtenir ce résultat :

Je fais dissoudre, dans 1000 grammes d'eau, 100 grammes de gélatine, celle de peau ou d'os, peu importe la nature de la gélatine, et je mélange, selon les proportions indiquées ci-dessus, le sulfure de carbone à cette solution. Le mélange est fait à une température de 15 à 20 degrés; j'agite vivement, je laisse ensuite refroidir. Le sulfure de carbone, absorbé par la gélatine, me donne les produits que je dépose sur le bureau de l'Académie. Je les conserve dans l'eau pour empêcher l'évaporation.

Je crois que cette préparation peut être utilisée par la viticulture, dans le traitement des vignes phylloxérées. Le sulfure de carbone se dégage lentement, dans un temps qui varie selon la proportion du sulfure absorbé.

— Expériences relatives la formation de l'outremer artificiel; par M. J.-T. Plicque. Nous publions plus loin cette Note *in extenso*.

— Sur les catéchines et leur constitution (deuxième Note); par M. Arm. Gautier.

— Sur les acétates acides; par M. A. Villiers.

— Recherches sur le butylène et sur ses dérivés; par M. E. Puchot. — Le butylène a été étudié par plusieurs chimistes, qui l'ont retiré de substances différentes. M. Würtz l'a obtenu au moyen de l'alcool butylique, en faisant intervenir le chlorure de zinc; comme l'emploi de ce réactif exige des précautions assez délicates, j'ai pensé qu'il serait plus commode, pour retirer le butylène de l'alcool butylique, de faire agir l'acide sulfurique. Si on l'emploie seul avec l'alcool, comme dans la préparation du gaz oléfiant, ce procédé ne donne, il est vrai, qu'un rendement peu satisfaisant; mais j'ai remarqué que, si l'on ajoute à l'acide sulfurique du sulfate de potasse ou du sulfate de chaux, ou mieux les deux sels mélangés, l'opération marche bien et fournit un bon rendement.

Pour faire une préparation de butylène, je verse, dans un ballon d'environ 400 centimètres cubes de capacité, 100 grammes d'acide sulfurique et 100 grammes d'alcool butylique, en ayant soin de faire arriver l'alcool le long de la paroi pour le faire surnager; je plonge ensuite le ballon dans l'eau froide, et j'opère peu à peu le mélange en agitant, de manière à éviter l'élévation de température.

J'ai, d'autre part, préparé à l'avance un mélange intime de 40 grammes de sulfate de potasse pulvérisé, et 160 grammes de plâtre fortement recuit; j'ajoute cette poudre au liquide du ballon, en continuant de l'agiter. Il ne reste plus qu'à mettre le ballon en place; le reste de l'appareil se compose de deux flacons laveurs, contenant un lait de chaux, et d'un tube conduisant le butylène dans la cuve à eau, si on veut l'avoir à l'état gazeux. On allume sous le ballon un feu très-modéré : le gaz se dégage aussitôt. L'opération qui vient d'être indiquée donne environ 12 litres de gaz, c'est-à-dire 25 à 30 pour 100 du poids de l'alcool employé.

Le butylène est soluble dans 10 fois son poids d'eau; l'acide acétique monohydraté en dissout 62 fois son volume.

La densité du butylène à l'état gazeux est très-approximativement égale à 2.

Le butylène est un gaz liquéfiable. Le liquide bout à — 4 degrés; sa densité à — 13°.5 est 0.635.

M. Puchot s'occupe ensuite de l'action que le butylène éprouve avec le brome, avec l'acide iodhydrique, chlorhydrique, le chlore, et en étudie les produits formés.

— Note sur la cause du charbon; par M. Klebs. — Dans deux articles insérés aux *Comptes-rendus* (30 avril et 16 juillet 1877), MM. Pasteur et Joubert soutiennent que les bactéridies du sang charbonneux sont la cause de cette maladie. Ils le démontrent par l'inefficacité du sang charbonneux, si l'on se sert d'une méthode de filtration qui permette de séparer les bactéridies et les parties fluides du sang. « Ce sang filtré, disent-ils, peut être injecté impunément dans le corps, sans produire le charbon ni le moindre désordre local (p. 105). »

Sans vouloir élever une question de priorité, qui n'a pas d'importance dans les recherches scientifiques, mais pour confirmer le fait, j'ai l'honneur de faire savoir à l'Académie que la même méthode, tendant au même but, a déjà été employée en 1871, par moi et M. Tiegel, alors mon assistant, à l'Institut pathologique de Berne. Nous avons publié un article sur cette question dans le *Schweigerische Correspondenz Blatt* (t. Ier, p. 275) La filtration se faisait au moyen de vases cylindriques d'argile, comme ceux qu'on emploie dans les piles électriques : l'ouverture était fermée par une calotte de caoutchouc, et l'on faisait le vide dans l'intérieur jusqu'à une pression de 50 à 60 centimètres de mercure. L'injection de 2 grammes du liquide filtré, ne contenant plus de bactéridies, ne tuait pas un cochon d'Inde; d'autres animaux plus âgés avaient péri trois jours après l'injection de 0gr.33 du liquide non filtré. Le premier périt six jours après l'injection et probablement à cause du froid; son cadavre ne contenait pas de bactéridies, et son sang, injecté en assez grande quantité dans le tissu sous-cutané d'autres cochons d'Inde, ne transmettait pas le charbon.

— Sur la structure du globule sanguin et la résistance de son enveloppe à l'action de l'eau; par MM. J. Béchamp et E. Baltus. — Expériences confirmatives des expériences précédentes de M. A. Béchamp.

— Recherches sur les fonctions des feuilles de la vigne. Note de M. H. Macagno. — Dans les feuilles de la vigne, j'ai trouvé une quantité notable de matières analogues à l'amidon et à la dextrine, du glucose et de l'acide tartrique, sous forme de crème de tartre. Les résultats m'ont engagé à rechercher dans quelles conditions cette production a lieu, et quelle relation elle peut offrir avec la maturation du raisin. — Des expériences faites pour cette étude, je crois pouvoir conclure que le glucose et l'acide tartrique se forment préférablement dans les feuilles supérieures du pampre à fruits, et que cette production du sucre marche avec celle du raisin, et qu'elle se réduit beaucoup pour disparaître ensuite après la vendange.

J'ai aussi observé le glucose dans les rameaux verts portant les feuilles et les fruits analysés; mais on y trouve bien peu de matières saccharifiables (amidon, dextrine), tandis qu'elles abondent dans les feuilles.

On est ainsi conduit à considérer les feuilles comme le laboratoire de production du glucose, et les rameaux verts comme les conducteurs de ce précieux élément constitutif du moût.

Tous ces faits ont, à ce qu'il semble, quelque relation avec les mauvais résultats que l'on obtient quelquefois en pratiquant dans les vignobles, peut-être avec trop de zèle, le *pincement*. Cette opération consiste à supprimer, dans la première quinzaine de juillet, les sommets des pampres portant fruits, à trois ou quatre feuilles de la plus haute grappe. Je considère cette pratique comme bonne dans les cas où, en raison du climat, de la nature des cépages, du sol et du mode de culture, la production du raisin est très-limitée; dans ce cas, la formation d'une quantité excessive de bois pourrait nuire à celle du fruit. Mais lorsque la production du raisin est très-abondante, il faudra laisser une quantité suffisante de feuilles pour la préparation du glucose nécessaire.

— Réponse à une Note récente de M. Buys-Ballot sur la division en temps et en carrés des cartes de météorologie nautique; par M. L. Brault.

— M. Ch. Baumfeld adresse une disposition permettant d'effectuer, au moyen de règles mobiles, la division des angles en un nombre quelconque de parties égales.

Séance du 29 octobre. — Résumé d'une histoire de la matière (deuxième article); par M. E. Chevreul. — L'auteur continue de se plonger dans l'étude des travaux et des opinions des anciens chimistes, qu'il destine au tome XXXIX des *Mémoires de l'Académie des sciences*, dont 418 pages dit-il, sont déjà imprimées. C'est le moment de lui rappeler que ce volume, retenu par lui depuis l'année 1871, avait déjà, à cette époque, douze feuilles tirées d'un Mémoire sur la laine et sur le suin, et que, dans l'espace de cinq années, il n'y a rien ajouté, une feuille au plus. C'est à croire qu'il a abandonné ces dernières recherches pour se livrer tout entier aux questions spéculatives.

— Sur le réseau photosphérique solaire; par M. J. Janssen.

— Téléphone de M. Graham Bell. Note de M. Bréguet. — Il y a déjà plusieurs mois, nous apprenions qu'il existait en Amérique un instrument permettant d'entendre la voix humaine à de grandes distances. Nous n'accueillions ces récits merveilleux qu'avec une certaine incrédulité, et il ne fallait rien moins que l'immense autorité de sir William Thomson, qui avait assisté aux expériences du téléphone, pour nous inspirer confiance quant à ses résultats.

Aujourd'hui, j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, non un récit, mais l'appareil même du professeur Bell, que celui-ci m'a obligeamment prêté, et les derniers doutes seront levés lorsque chacun pourra entendre et parler à travers un fil télégraphique.

L'extrême simplicité du téléphone ajoute encore à l'étonnement profond que cet appareil inspire; et je puis affirmer que de tous les télégraphes connus, c'est celui qui fonctionne sous l'influence des courants les plus faibles.

La voix de la personne qui parle met en vibration une petite plaque circulaire en tôle mince; cette plaque, vibrant en présence du pôle d'un barreau aimanté, change la distribution magnétique du barreau à chacun de ses mouvements, et, comme une bobine de fil fin entoure l'extrémité de l'aimant, des courants induits d'intensité correspondant à l'amplitude des vibrations prennent naissance dans ce fil.

Ces courants sont reçus dans la bobine d'un appareil identique à celui que je viens

de décrire. Ils produisent dès lors des variations magnétiques correspondantes dans son barreau aimanté, et, par conséquent, des vibrations dans la plaque de tôle située au-dessus de l'aimant.

Ces vibrations, reçues par l'oreille, se traduisent en sons identiques par leur nature à ceux qui sont émis dans le premier téléphone. On peut comprendre ainsi, à des distances considérables, ce que dit une personne, et même reconnaître la voix de cette personne. J'ai pu nettement entendre des phrases dites avec le téléphone, en intercalant dans le circuit une résistance qui correspondait à 1000 kilomètres de fil électrique ordinaire.

Un téléphone démonté, et remonté ensuite sans aucun soin particulier, n'a pas accusé de différence dans son fonctionnement, ce qui montre que l'appareil est peu délicat, puisqu'il n'exige, pour ainsi dire, aucun réglage pour émettre ou recevoir distinctement toute espèce de sons.

— Sur la détermination de la quantité de vase contenue dans les eaux courantes; par M. Bouquet de la Grye. (Voir l'analyse de cette Note à la *Revue de physique.*)

— Sur nn cépage américain non attaqué par le phylloxera. Lettre de M. Fabre à M. Dumas. Le cépage indiqué par l'auteur appartient à l'espèce *Riparia.*

— Expériences sur la décharge disruptive faites avec la pile à chlorure d'argent. Note de MM. Warren de la Rue et H. W. Muller.

— Machine rhéostatique; par M. G. Planté.

— Sur les variations barométriques semi-diurnes; par M. H. de Parville.

— De l'action des acides anhydres sur les bases anhydres; par M. J. Béchamp. — Cette Note, présentée au Congrès du Havre, a été le sujet d'une discussion dont nous parlons dans ce numéro (voir p. 1244).

— Sur le dosage du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux; par M. Aimé Girard. — Le dosage du sucre réducteur par la liqueur cupropotassique titrée constitue une méthode excellente, mais, lorsque cette méthode est appliquée à des sucres très-riches en glucose, et d'ailleurs colorés, elle présente certaines chances d'inexactitude. La disparition de la couleur bleue est accompagnée de la production de colorations vertes et brunes, dont l'appréciation peut, dans certains cas, conduire à l'erreur. Pour ce motif, j'ai préféré laisser de côté cette méthode, et je me suis appliqué à chercher une manière de faire rapide, qui permît d'évaluer la proportion de sucre réducteur par le poids même du cuivre réduit.

Voici, en somme, de quelle façon j'opère : le sucre réducteur préexistant dans le produit examiné est d'abord dosé directement. Dans ce but, après avoir porté à l'ébullition 100 centimètres cubes, par exemple, d'une liqueur cupropotassique bien préparée et résistant à cette épreuve, j'y laisse tomber brusquement un volume déterminé de dissolution sucrée, volume tel qu'une portion seulement de la liqueur cupropotassique s'en trouve décomposée; pendant une minute ou deux, je maintiens le mélange à l'ébullition, et, aussitôt que le précipité d'oxydule a pris la belle teinte rouge qui en caractérise l'état grenu, je le jette sur un filtre à filtration rapide, et là je le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus aucune réaction alcaline. L'opération, si elle est bien conduite, est d'ailleurs des plus rapides, quelques minutes suffisent pour la mener à bonne fin. Le filtre, une fois lavé, est replié sur lui-même, couché dans une large nacelle de platine, séché rapidement à la lampe à gaz et brûlé au contact de l'air; puis, après refroidissement, la nacelle est introduite dans un tube de verre où l'on réduit l'oxyde par un courant d'hydrogène pur.

Le dosage du sucre réducteur et du saccharose réunis s'effectue de même après inversion. Une autre partie de la dissolution sucrée, additionnée d'acide chlorhydrique, maintenue au bain-marie suivant les indications de Clerget, étendue d'eau ensuite, bouillie pendant quelques instants après cette dilution, est, de même, mise en contact avec un excès de liqueur cupropotassique, l'oxydule recueilli, lavé, séché, brûlé, et enfin réduit par l'hydrogène.

Du poids de cuivre fourni par la première opération, c'est chose facile que de déduire le poids de sucre réducteur. L'expérience démontre, en effet, qu'à 1 gramme de cuivre réduit correspond un poids de $0^{gr},569$ de sucre réducteur.

Quant au poids de cuivre fourni par la deuxième opération, après en avoir retranché le poids correspondant au sucre réducteur préexistant, après avoir fait subir au résidu de cette

soustraction la correction proportionnelle qu'exige la différence des équivalents du sucre réducteur et du saccharose, correction représentée par $\frac{180}{171}$, j'en déduis le poids du saccharose contenu dans le produit analysé.

La méthode que je viens de décrire, méthode qui, je le répète, n'est que l'application de faits connus, est d'une exécution facile et prompte. A moins de circonstances particulièrement défavorables, et si le travail est bien disposé, une heure suffit pour déterminer de cette façon, avec certitude, la proportion de sucre réducteur et de saccharose que renferme un échantillon commercial de sucre.

— Sur le sucre réducteur des produits commerciaux dans ses rapports avec la saccharimétrie. Note de M. H. Morin. — Dans une Note présentée à l'Académie, le 17 janvier 1876, MM. Aimé Girard et Laborde ont confirmé, par des essais nombreux, l'opinion précédemment émise par M. Dubrunfaut, et établi que « le sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux n'exerce pas d'action sensible sur la lumière polarisée, et que la présence de ce sucre ne saurait influencer les résultats fournis par le polarimètre relativement à la richesse saccharine de ces produits ». Un travail communiqué le même jour par M. A. Muntz arrivait à une conclusion presque identique.

Cependant, cette manière de voir n'a pas été adoptée par M. le docteur Gunning, professeur à l'Athénée d'Amsterdam. Ce savant a présenté à l'Académie des sciences d'Amsterdam, au mois de décembre 1876, une Note dans laquelle il maintient l'opinion précédemment exprimée par lui à ce sujet, considère le sucre réducteur des produits commerciaux comme n'étant autre que du sucre inverti normal, et déclare qu'il lui faut appliquer le coefficient 0.38 qu'éxige le pouvoir rotatoire du sucre inverti.

D'autres publications ayant été faites depuis, notamment par M. U. Gayon, par M. H. Pellet et par M. L. Pasquier, qui laissent la question indécise, il m'a semblé utile de la reprendre, étant donnée surtout l'importance qu'elle présente au point de vue de l'achat du sucre à l'analyse et de la perception de l'impôt.

Les échantillons sur lesquels j'ai opéré sont tous des sucres de canne, d'origine certaine, absolument commerciaux et pris au hasard parmi les plus riches en glucose que le commerce exotique ait, en 1876 et 1877, livrés à l'industrie française. Afin de donner aux résultats, que leur étude devait me fournir, plus de généralité, j'en ai multiplié le nombre au-delà peut-être de ce qui était indispensable; ce nombre est de trente-trois. La proportion de sucre réducteur contenu dans ces produits a été évaluée en suivant le procédé conseillé par M. Aimé Girard, c'est-à-dire en pesant à l'état métallique le cuivre fourni avant et après inversion, par la réduction de la liqueur cupropotassique.

Dans le tableau ci-dessous se trouvent indiqués les résultats que leur analyse m'a fournis.

Suit le détail de toutes les analyses pour lesquelles nous renvoyons au *Compte-rendu* du 29 octobre (p. 802).

L'examen des chiffres que ce tableau renferme ne saurait, je crois, laisser aucun doute sur l'exactitude de l'opinion émise par MM. Aimé Girard et Laborde; il établit nettement que, entre les résultats fournis, d'une part, par le dosage direct du saccharose au polarimètre, et par ceux que donne, d'autre part, le dosage de ce même saccharose au moyen de la liqueur cupropotassique, on n'observe généralement que des différences inférieures à un degré du saccharimètre, tantôt en dessus, tantôt en dessous; tandis que l'application du coefficient 0.38 conduirait à des différences atteignant et dépassant même 5 degrés. L'application de ce coefficient à la plupart des sucres analysés amènerait d'ailleurs des résultats inadmissibles, et l'augmentation qui en résulterait dans le poids du saccharose fourni par l'observation directe donnerait, pour la somme des matières contenues dans ce sucre, un total supérieur à 100.

— Sur la production de l'acide racémique dans la fabrication de l'acide tartrique. Note de M. E. Jungfleilsch. — Depuis que les beaux travaux de M. Pasteur ont appelé l'attention sur l'acide racémique, on a recherché la cause des apparitions et des disparitions quelque peu mystérieuses de ce composé dans diverses fabriques d'acide tartrique. Une sorte d'enquête, faite il y a vingt-cinq ans, avait conduit à admettre l'explication suivante : les tartres de

certains pays contiennent parfois de l'acide racémique ; par suite, l'introduction ou la suppression de ces tartres dans une fabrication fait que l'acide racémique se montre ou disparaît dans les produits. Cette manière de voir a été généralement admise jusqu'ici.

Après avoir étudié les conditions dans lesquelles, sous l'influence de la chaleur, l'acide tartrique droit se transforme en acide racémique et tartrique inactif. j'ai pensé que l'acide racémique, recueilli parfois dans certaines opérations, pouvait s'être formé pendant le travail lorsque les solutions évaporées se trouvent soumises, durant un temps considérable, à l'action d'une température élevée. L'étude des dernières liqueurs incristallisables restant à la fin des traitements a confirmé en partie cette opinion, mais en laissant subsister certaines difficultés que je n'ai réussi à lever que dans ces derniers temps.

Un travail que je poursuis actuellement sur la constitution des émétiques, m'a conduit à reconnaître que les sesquioxydes jouent dans ces composés un rôle tout spécial. Rapprochant mes nouveaux résultats de ce fait que les eaux-mères, riches en acide tartrique inactif, sont aussi très-riches en alumine, j'ai fait les expériences suivantes pour savoir si l'alumine peut jouer un rôle dans la transformation.

I. — Deux tubes scellés, contenant chacun 32 grammes d'acide tartrique et 5 grammes d'eau, ont été chauffés à 140 degrés pendant quarante-huit heures dans un bain d'huile, en même temps que deux autres tubes, semblablement disposés, mais contenant en plus 3 grammes de tartrate d'alumine pur. On a ensuite séparé et dosé, dans les produits obtenus, l'acide tartrique droit à l'état de crème de tartre, et l'acide tartrique inactif à l'état de sel de chaux. L'acide racémique, relativement peu abondant, a été négligé. On a recueilli ainsi 80 grammes de crème de tartre et 6 grammes de tartrate de chaux inactif avec les premiers tubes, tandis que les seconds ont donné 40 grammes de crème de tartre et 36 grammes de tartrate de chaux inactif. La transformation a donc été près de six fois plus forte en présence de l'alumine. La même expérience, répétée en variant les conditions, conduit constamment à des résultats analogues.

II. — Des essais semblables ont été faits pour rechercher si l'alumine, neutralisée par les acides minéraux, agit de la même manière. En présence du sulfate neutre d'alumine, la transformation n'est que fort peu augmentée, et l'influence de l'alumine va en diminuant à mesure que la proportion d'acide sulfurique s'accroît. L'acide phosphorique, qui existe en quantités énormes dans certaines eaux-mères, agit comme l'acide sulfurique.

Cela posé, on peut se rendre compte de ce qui arrive dans certaines fabriques. Je ne prendrai ici qu'un exemple.

J'ai examiné deux eaux-mères provenant de chez M. Seybel, à Liesing.

Dans cette fabrique, on recueille fréquemment des échantillons importants d'acide racémique. 100 parties de ces liqueurs ont donné à l'anlayse :

	I	II
Cendres	8.03	10.22
Alumine	6.27	8.80
Acide sulfurique	14.60	18.95

Négligeant l'acide phosphorique, exceptionnellement peu abondant dans ces produits et insuffisant pour neutraliser les bases qui accompagnent l'alumine dans les cendres, on trouve que $17^{gr}.87$ et $25^{gr}.08$ d'acide sulfurique seraient nécessaires pour neutraliser l'alumine dans les deux cas. D'après M. Seybel fils, on a trouvé parfois jusqu'à 11 pour 100 d'alumine. L'excès de cette terre est donc considérable, et cependant les chiffres qui précèdent ne correspondent pas encore à la réalité. On ajoute, en effet, de l'acide sulfurique aux liqueurs évaporées pour faciliter les cristallisations ; l'acide tartrique est donc chauffé avec une proportion d'alumine libre plus grande que celles qui sont indiquées ci-dessus.

Il résulte de là que l'acide racémique recueilli à Liesing a été produit pendant les traitements. D'ailleurs, un autre argument me paraît ne laisser subsister aucune incertitude à ce sujet.

Si l'acide racémique, observé parfois à Thann, à Liesing et ailleurs, a pris naissance dans

a fabrication sous l'influence des causes que j'indique, il doit toujours se montrer accompagné de l'acide tartrique inactif. Ce dernier, en effet, se produit en plus grande abondance quand on chauffe l'acide droit à des températures peu élevées, même en présence de l'alumine. C'est précisément ce que l'expérience confirme. Les eaux-mères de Liesing, qui laissent déposer de temps en temps de l'acide racémique, sont extrêmement riches en acide tartrique inactif, tellement que, d'après la quantité considérable de ce corps extraite par moi d'une faible portion de matière, c'est par centaines de kilogrammes qu'il faut compter le poids d'acide inactif que renfermait en 1873 le bac dans lequel a été prélevé l'un de mes échantillons. L'acide racémique, peu soluble, cristallisant et s'isolant avec facilité, a été observé depuis longtemps, tandis que l'acide tartrique inactif, qui ne cristallise que très-difficilement dans les liqueurs impures, a été méconnu jusqu'ici, malgré sa grande abondance, malgré la beauté des cristaux fournis par ses solutions pures.

Inversement, les fabriques dans lesquelles il ne se dépose pas d'acide racémique fournissent des eaux-mères pauvres en acide inactif.

En résumé, sans nier, ce qui, d'ailleurs, reste à démontrer, que certaines vignes produisent dans des circonstances particulières de l'acide racémique, je pense que ce corps, lorsqu'il a été rencontré dans certaines fabriques, avait pris naissance sous les actions réunies de la chaleur et de l'alumine ou d'un oxyde analogue. Si cette explication n'est pas la seule possible, elle est au moins suffisamment établie pour écarter les interprétations basées sur de simples hypothèses.

— M. Gueyraud transmet les résultats de ses observations sur le traitement des vignes phylloxérées, au moyen du sulfocarbonate de potassium, appliqué avec le pal distributeur. Il termine ainsi : « Ce n'est que par une lutte ouverte et générale, secondée et surveillée au nom de l'intérêt public, que l'on parviendra à anéantir le fléau. Dans cette lutte, outre l'emploi des toxiques dans les vignobles d'un certain revenu, il faudra s'aider de l'arrachage des vignobles sans valeur, que l'incurie des propriétaires abandonne, et de la proscription des cépages américains, cause de tant de désastres, si l'on veut conserver ce qui reste encore de notre puissance et de notre richesse viticoles. »

— M. L. Porte adresse un Mémoire sur le développement de l'anthracnose dans les vignobles du Narbonnais.

— M. Saubot-Damborgez adresse divers documents sur les ravages produits, dans les vignes de quelques communes de l'arrondissement d'Orthez, par l'insecte connu sous le nom de *teigne de la grappe*.

— M. Maquaire adresse un Mémoire sur un moyen de prévenir les explosions du grisou.

— M. B. d'Acqui adresse une Note sur le même sujet.

— M. Houdart soumet au jugement de l'Académie un travail relatif à une méthode de dosage de l'extrait sec du vin.

— M. Th. Caraguel fait ouvrir un paquet cacheté déposé par lui le 19 mars 1877, et relatif à un moteur électrique.

— Observations de la planète (175) Palisa, faites à l'Observatoire de Paris, à l'équatorial ouest du jardin; par MM. Paul et Prosper Henry.

— Systèmes stellaires de 36 Ophiuchus et de 40 Eridan; par M. C. Flammarion.

— Forme générale des coefficients de certains développements. Note de M. D. André, présentée par M. Hermite.

— Nouveau mode de représentation plane de classes de surfaces réglées; par M. A. Mannheim.

— Sur quelques propriétés physiques de la quercite; par M. L. Prunier.

— Action de la lumière solaire, avec des degrés variables d'intensité, sur la vigne. Note de M. H. Macagno. — Le 20 avril dernier, deux rangées de vignes, de huit souches chacune, ont été entièrement couvertes, l'une avec une toile noire, l'autre avec une toile blanche. La partie restante du vignoble a été laissée dans les conditions ordinaires. Voici les résultats obtenus :

La diminution d'intensité lumineuse, produite par l'interposition de la toile noire, a empêché la production du glucose dans les feuilles (voir la Note précédente de l'auteur, séance

du 22 octobre); les autres éléments, produits ou assimilés, sont en raison directe de l'intensité lumineuse.

La quantité de chaleur reçue par chaque souche est précisément en raison inverse de la quantité de lumière. Cependant la chaleur n'a pas été capable de suppléer au défaut de lumière; car on a observé une végétation très-faible, sans traces de raisin, sous la toile noire.

A l'air libre, la quantité de glucose a été supérieure; elle était pour 100 de 12.601, sous toile blanche de $8^{gr}.660$, et sous toile noire $0^{gr}.000$.

— Sur les *Orthonectida*, classe nouvelle d'animaux parasites des Echinodermes et des Turbellariés; par M. Alf. Giard.

— Observations sur les algues calcaires appartenant au groupe des siphonées verticellées; par M. Munier-Chalmas.

— Une nouvelle Note de M. Boutigny sur les satellites de Mars.

— Effets de la faradisation dans un cas de rage sur l'espèce humaine. Note de M. Mennesson, communiquée par M. Bouley. — J'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie les conditions dans lesquelles un jeune vétérinaire de la Capelle vient d'être victime de la rage canine, qui lui a été transmise, non par la fatalité d'une morsure, mais par une inoculation accidentelle, à la suite d'une autopsie. Ce malheureux jeune homme avait eu l'imprudence de procéder à cette opération avec quelques excoriations aux mains; et, malgré ces blessures, d'ouvrir la cavité buccale et de mettre ses doigts en contact avec la salive. C'est de cette manière qu'il s'est inoculé la maladie. Il était intéressant de bien établir ce fait, car la salive seule est virulente dans le cadavre du chien enragé. Mais ne l'est-elle que dans la bouche? Celle qui a été déglutie et mêlée aux matières de l'estomac n'a-t-elle pas conservé ses propriétés? Je ne sache pas que cette question ait été résolue expérimentalement; mais il y a de fortes présomptions que l'activité virulente n'est pas éteinte dans la salive que l'estomac peut contenir. Quoi qu'il en soit, ce n'est pas par l'intermédiaire de cette salive, mais par celle de la bouche que, dans le cas particulier sur lequel l'attention de l'Académie est appelée actuellement, la rage a été transmise.

Après une incubation de trois mois environ, les symptômes se déclarèrent avec une effrayante intensité. Comme d'ordinaire, dans cette terrible maladie, la soif était ardente et l'horreur pour les liquides invincible.

La faradisation m'a donné des effets remarquables.

Les accès convulsifs, auxquels s'ajoutait une sputation constante formée par une écume blanche mousseuse, se succédant sans interruption, j'eus d'abord recours, mais sans résultat, aux injections hypodermiques, puis aux inhalations de chloroforme. Elles ne purent être tolérées et provoquèrent des crises encore plus violentes. C'est alors que j'employai la faradisation et appliquai l'un des pôles d'un appareil à induction à la nuque, dans la région bulbaire, et l'autre pôle à la plante d'un des pieds. Sous l'influence du courant électrique, M. Moreau éprouva un soulagement immédiat, et à l'excitation considérable qui existait succéda un calme sensible qui lui permit de causer et de boire, sans qu'il y eût apparence de spasmes provoqués par la vue ou le contact du liquide.

L'action continue du courant produisant une très-vive douleur, je dus l'interrompre à la demande du malade; mais aussitôt les convulsions reparurent, aussi épouvantables qu'auparavant, et furent suspendues à nouveau par une application nouvelle de l'électricité.

Enfin, après une lutte de deux jours, avec alternatives d'exacerbations et de rémissions, la mort survint presque subitement par un arrêt des contractions cardiaques.

Dans cette observation, les effets de sédation obtenus par la faradisation ont été assez marqués pour engager à l'avenir les praticiens à insister, en pareille circonstance, sur l'emploi de l'électricité, dont l'action sur le bulbe a été suivie d'un état assez satisfaisant pour ne pouvoir être mis en doute.

C'est, en outre, une localisation à signaler. Du reste, rien de surprenant dans les effets sédatifs obtenus par la pile, puisque c'est du bulbe que procèdent les divers mouvements nécessaires à la respiration et que, par le pneumogastrique, il tient sous sa dépendance la circulation pulmonaire.

Séance du 5 novembre. — Sur quelques applications des fonctions elliptiques (suite); par M. Hermite.

— Résumé d'une histoire de la matière; par M. Chevreul (suite).

— Sur l'hydrogénation de la benzine et des composés aromatiques; par M. **Berthelot.**

— Réponse à une Note récente de M. Parville sur les variations semi-diurnes du baromètre; par M. **Faye.**

— L'Echidné de la Nouvelle-Guinée; par M. **Paul Gervais.**

— Sur un projet de canal interocéanique. Études de la Commission internationale de l'isthme de Darien; par M. **de Lesseps.**

— M. F. **Rohart** adresse une réclamation de priorité, relative au procédé récemment indiqué par M. C. Cassius, pour la fixation du sulfure de carbone à l'état solide, au moyen de la gélatine.

— M. **le Ministre de l'instruction publique** autorise l'Académie à accepter le legs de *deux mille* francs de rente qui lui a été fait par le docteur Pourat, pour la fondation d'un prix annuel à décerner sur une question de physiologie.

— Systèmes stellaires formés d'étoiles associées dans un mouvement propre commun et rapide; par M. C. **Flammarion.**

— Sur l'ordre d'une courbe plane algébrique; par M. G. **Touret.**

— Applications d'un mode de représentation plane de classes de surfaces réglées; par M. A. **Mannheim.**

— Sur la liquéfaction de l'acétylène; par M. **Cailletet.** — Au moyen d'un appareil qu'il décrit, l'auteur est parvenu à liquéfier ce gaz, si bien étudié par M. Berthelot.

L'acétylène liquide est incolore, extrêmement mobile; il paraît être très-réfringent; il est bien plus léger que l'eau, dans laquelle il se dissout en forte proportion; il dissout la paraffine, les matières grasses.

Lorsqu'on refroidit à zéro l'acétylène liquide en présence de l'eau et de l'huile de lin, il se forme un composé blanc neigeux, qui se détruit en dégageant de nombreuses bulles de gaz, lorsqu'on le chauffe légèrement ou qu'on abaisse la pression.

L'acétylène se liquéfie aux pressions suivantes :

A + 1 degré	sous	48	atmosphères.
2.5	—	50	—
10	—	63	—
18	—	83	—
25	—	94	—
31	—	103	—

Il m'a paru intéressant de comparer les tensions de l'acétylène, de l'éthylène et de l'hydrure d'éthylène; ces trois gaz renfermant sous les mêmes volumes des poids de carbone égaux, unis à des volumes d'hydrogène qui sont entre eux :: 1 : 2 : 3,

J'ai, en effet, réussi à liquéfier l'hydrure d'éthylène en opérant sur un échantillon que je dois à l'obligeance de M. Berthelot.

J'ai constaté que ce gaz se liquéfie à environ 46 atmosphères, à la température de + 4 degrés; sa liquéfaction semble donc se produire à une pression un peu moins élevée que celle de l'acétylène.

D'après Faraday, l'éthylène aurait une tension de 44 atmosphères vers zéro. Les tensions des trois carbures vers zéro sont donc peu éloignées.

En résumé, l'appareil dont je me sers est d'une telle simplicité et si facile à manier sans aucun danger, que l'on pourra, je l'espère, l'employer dans les cours et dans les laboratoires pour répéter couramment les expériences de ce genre.

— Réaction de l'acide chlorhydrique sur deux butylènes isomériques et sur les oléfines en général; par M. J.-A. **Le el.**

— Sur l'altération des œufs provoquée par des moisissures venues de l'extérieur; par MM. A. **Béchamp** et G. **Eustache.** — Les faits de la présente Note confirment l'évolution des microzymas vitellins, dans le jaune de l'œuf, en dehors de l'influence des germes venus de l'extérieur. Ils viennent indirectement à l'appui des affirmations déjà énoncées dans plusieurs Notes adressées à l'Académie par l'un de nous, M. A. Béchamp (1).

---

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXX, 1875.

Après une série d'expériences décrites dans leur Mémoire, les auteurs terminent ainsi :
« De ces observations il résulte que :

1° Des œufs de poule peuvent séjourner pendant longtemps dans un milieu rempli d'infusoires, sans que ces êtres traversent la coquille et pénètrent dans l'intérieur;

2° La coquille se laisse pourtant traverser par les mucédinées microscopiques, qui de l'extérieur cheminent à l'intérieur, et peuvent pénétrer à travers la membrane qui tapisse la coquille, et se développer très-abondamment sur sa face interne;

3° La membrane du jaune offre une barrière jusqu'ici trouvée infranchissable à la pénétration de ces mucédinées ou de toute autre production microzoaire ou microphyte ;

4° La pénétration de la mucédinée et ses rapports médiats avec le jaune de l'œuf y entraînent une altération qui est une véritable fermentation, se produisant en dehors de tout ferment organisé, autre que les microzymas, et distincte de la putréfaction véritable et ordinaire des œufs couvés;

5° L'acidification du blanc est due exclusivement au mycélium de la moisissure et non au jaune, dont la membrane a été trouvée impénétrable, du dedans au dehors, pour des microzymas; elle est corrélévative à la destruction du glucose;

6° Les œufs n° 4 et n° 6 contiennent des bactéries, sans qu'il y ait véritable putréfaction et malgré l'état intact de la membrane;

7° La production des bactéries, que nous avons constatée dans le jaune, ne saurait provenir de la pénétration, à travers la membrane du jaune, des individus observés ou de leurs germes, soit avant la ponte, soit après, car cette membrane est impénétrable; mais elle résulte de l'évolution des microzymas normaux du jaune, qui se transforment d'abord en microzymas accouplés et articulés, puis en bactéries, et évoluant en dehors de tout élément figuré extérieur, et par la seule influence du changement de milieu.

— Sur une fonction nouvelle des glandes génitales des oursins; par M. Alf. Giard.

— Observations météorologiques faites en ballon. Note de M. Ch. Terrier, présentée par M. Janssen. — Le 18 octobre 1877, nous avons exécuté une ascension dans un ballon conduit par M. W. de Fontvielle. Parti à trois heures trente minutes de chez MM. Flaud et Cohendet, près du Champ de Mars, l'aérostat est descendu à six heures dans une prairie du village de Bonnelles, près de Limours (Seine-et-Oise). Les courbes ci-jointes indiquent les diverses hauteurs auxquelles l'aérostat est successivement parvenu, et les données fournies par les divers instruments.

Suit une planche pour laquelle nous renvoyons au *Compte-rendu*, n° 19, du 5 novembre 1877.

... En résumé, voici ce qui paraît résulter de nos observations :

1° La température des couches atmosphériques, au moment du coucher du soleil, décroît uniformément avec l'augmentation d'altitude. Nous avons trouvé que cette décroissance était de 1 degré par 100 mètres d'élévation. C'est en contradiction avec la loi formulée par M. Glaisher, qui admet qu'au moment où le soleil va disparaître à l'horizon, la température reste uniforme d'une manière sensible à toutes les altitudes explorées.

2° Les vents inférieurs sont moins stables que les vents supérieurs, et ce sont ceux-ci qu'il faut interpréter pour la pronostication du temps. En effet, le lendemain, le vent régnant à terre, d'après l'avis de l'Observatoire de Montsouris, était celui que nous avions trouvé la veille au-dessus de 1000 mètres. C'est la confirmation de la loi à laquelle est attaché le nom de M. Buys-Ballot.

3° Les courants aériens, à faible hauteur et à faible vitesse, sont influencés et notablement déviés par les reliefs du sol.

— M. Ch. Grad adresse, par l'entremise de M. Daubrée, une Note sur la formation des

charbons feuilletés interglaciaires. — Suivant l'auteur, la structure feuilletée caractéristique des lignites doit être attribuée à l'action du glacier, qui a passé sur eux comme un gigantesque laminoir.

Séance du 12 novembre. — M. Faye présente à l'Académie, au nom du Bureau des longitudes, le volume de la *Connaissance des temps pour* 1879. Ce volume ne contient plus de mémoires scientifiques, nous apprend M. Faye; ils sont réservés désormais pour les *Annales du Bureau des longitudes,* dont le premier volume va paraître incessamment.

— Sur quelques applications de fonctions elliptiques (suite): par M. Hermite.

— Résumé d'une histoire de la matière (quatrième article); par M. Chevreul.

— Observations sur le principe du travail *maximum* et sur la décomposition spontanée du bioxyde de baryum hydraté; par M. Berthelot. — Le bioxyde de baryum stable à l'état anhydre se décompose, au contraire, peu à peu spontanément lorsqu'il est hydraté. — Le secret de cette décomposition, dit M. Berthelot, ne réside point dans quelque raison symbolique, tirée de l'arrangement figuré des atomes; mais il s'explique par des causes très-simples et très-nettes, dues au jeu régulier de la mécanique moléculaire.

— Sur les limites de l'éthérification; par M. Berthelot. — En exécutant, il y a seize ans, en commun avec M. Péan de Saint-Gilles, nos expériences sur l'éthérification, nous avions mis à part un certain nombre de mélanges destinés à être conservés pendant un temps considérable, afin de rechercher la limite des réactions opérées à la température ordinaire, limite que l'excessive lenteur de la combinaison ne nous avait pas permis d'atteindre.

J'ai examiné récemment ces mélanges, conservés pour la plupart dans des tubes scellés à la lampe. Voici les résultats observés :

1° *Acide acétique et alcool à équivalents égaux.* — Premier échantillon, préparé par M. Péan de Saint-Gilles en 1861. — En novembre 1877 :

Acide éthérifié .... 65.0 centièmes.

Deuxième échantillon, préparé par moi en janvier 1862. En novembre 1877 :

Acide éthérifié...................... 65.4

Ces nombres, obtenus au bout de quinze et seize ans de réaction à la température ordinaire, se confondent avec la limite observée à 200 degrés au bout de dix heures de réaction, dans un tube où l'espace occupé par la portion gazeuze était aussi restreint que possible, soit 65.2.

A 260 degrés, après cent heures de chauffe, 66 3.

A 100 degrés, après cent cinquante de chauffe, nous avons trouvé 65.0.

En résumé, la limite de l'éthérification de l'acide acétique à la température ordinaire est sensiblement la même qu'à 100, à 200 et à 260 degrés dans les systèmes liquides.

2° En présence de l'eau, on arrive à la même conclusion. En effet, un mélange d'acide acétique et d'alcool, dit *absolu* du commerce, mélange qni contenait, d'après l'analyse effective de ses composants, 4 centièmes d'eau en plus, c'est-à-dire près de $\frac{1}{2}$ H. O. libre, ayant été abandonné à lui-même depuis 1869, ce mélange renferme maintenant :

Acide éthérifié .... 63.8 centièmes.

La limite observée coïncide avec celle que nous avions obtenue entre 150 et 200 degrés.

3° Un autre essai, exécuté sur un mélange de *glycérine* et d'*acide acétique à équivalents égaux* préparé le 21 mai 1871), a fourni en novembre 1877 :

Acide éthérifié........... 71.0 centièmes.

4° *Acide tartrique et alcool.* — Le mélange suivant :

Alcool....................	28.0	centièmes.
Eau......................	60.2	—
Acide tartrique...........	11.8	—

préparé en 1865 pour mes expériences sur les vins, et abandonné à lui-même pendant douze ans, a perdu (novembre 1877) les 32.2 centièmes de son titre acide.

Une expérience faite à l'origine, en chauffant ce mélange à 135 degrés pendant quarante-quatre heures, avait donné :

Perte d'acidité........... 32.5 centièmes.

C'est toujours la même limite.

J'ai poussé plus loin cette étude. (Suivent des expériences que nous passons sous silence.)

L'ensemble des expériences que je viens de décrire vérifie donc les lois générales de l'éthérification, et spécialement l'identité des limites de combinaisons entre les acides et les alcools, depuis la température ordinaire jusqu'à 260 degrés. Elles confirment ma théorie sur la cause qui limite l'éthérification, et viennent à l'appui des expériences dans lesquelles l'élimination progressive de l'eau, accomplie par un agent chimique (1), a permis à l'éthérification de devenir totale.

J'ai cru utile de publier ces dernières expériences, à cause de la longue durée de ces essais (seize ans) et de la netteté des résultats.

— De l'ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans les bourgeons de quelques légumineuses (2e partie); par M. A. Trecul.

— L'Académie nomme la Commission qui sera chargée de présenter une liste de candidats à la place d'associé étranger, laissée vacante par le décès de M. de Baer.

Sont nommés : MM. Bertrand, Fizeau, Becquerel père, Cl. Bernard, Dumas, H. Sainte-Claire Deville. M. Peligot, président en exercice, est commissaire de droit.

— Sur la numération des globules du lait, pour l'analyse du lait de femme ; par M. E. Bouchut. — Cette Note a pour but de montrer que l'analyse du lait peut se faire, avec le microscope, d'une façon utile et pratique, par la *numération des lgobules laiteux,* qui représentent exactement la quantité de beurre renfermée dans ce liquide.

Voici quelques chiffres donnés par l'auteur :

« La moyenne de globules et de globulins, évalué d'après les calculs faits sur 158 nourrices, est de 1,026,000 par millimètre cube de lait 102,000,600,000 par litre; mais, entre 800,000 et 1 million par millimètre cube, le lait est de bonne qualité. Il ne reste plus qu'à en déterminer la quantité, et c'est ce qui ressort des pesées de l'enfant avant et après la tétée. »

— Formules nouvelles pour l'étude du mouvement d'une figure plane; par Haton de la Goupillière.

— Sur la migration du puceron de cornouiller et sur sa reproduction; par M. J. Lichtenstein.

— Observations au sujet d'une communication récente de M. Fabre sur les cépages américains; par M. A Millardet.

— M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie qu'un nouveau legs vient de lui être fait, par M. Maujean, pour la fondation d'un prix biennal.

— Découverte d'une petite planète à l'Observatoire de Paris; par M. Paul Henry.

— Observations des planètes 125 et 176, faites à l'Observatoire de Paris; par MM. Paul et Prosper Henry. — La planète 125, dénommée *Liberatrix,* a été retrouvée, dit M. Yvon Villarceau, grâce a l'éphéméride preparée par M. Schuloff.

— Nouveaux systèmes stellaires; par M. C. Flammarion.

— Sur l'équation à dérivées partielles du troisième ordre exprimant que le problème des lignes géodésiques, considéré comme problème de mécanique, admet une intégrale algébrique du troisième degré; par M. Maurice Levy.

— Sur l'évolution des globules rouges dans le sang des vertébrés ovipares; par M. G. Hayem.

— Sur les tavelures et les crevasses des poires; par M. Ed. Prillieux. — On voit souvent dans les jardins des poires qui, au lieu de se développer régulièrement, se montrent couvertes de taches noirâtres, grossissent inégalement, se gercent et se crevassent; des fentes plus ou moins profondes et larges s'y produisent dans diverses directions, et pénètrent dans l'intérieur des fruits qui pourrissent ou se dessèchent selon que la saison est humide ou sèche.

---

(1) Voir *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXXVIII, p. 232.

Des taches noires précèdent la formation des crevasses. Ces taches reçoivent des jardiniers des environs de Paris le nom de *tavelures;* les poires marquées de tavelures sont dites *poires tavelées*

Les diverses variétés de poires ne sont pas également exposées à la tavelure : le Doyenné d'hiver en souffre plus cruellement et plus fortement que toutes les autres.

Les saisons humides favorisent le développement de la tavelure. Les arbres abrités contre les pluies par des murs y sont moins exposés que les quenouilles, et les espaliers exposés à l'ouest et au sud-ouest ont toujours plus à en souffrir que ceux qui regardent le levant. Indépendamment des conditions extérieures, des arbres placés dans les mêmes circonstances sont parfois diversement atteints. J'ai chez moi des quenouilles de Doyenné d'hiver et de Saint-Michel, dont tous les ans les fruits sont tavelés et crevassés, tandis que des quenouilles voisines et de même variété produisent des récoltes passables.

Si l'on suit la formation des larges crevasses qui pénètrent jusqu'au cœur d'une poire, on s'assure qu'elles sont toujours précédées de tavelures. Ces tavelures sont dues à l'altération des couches superficielles du fruit, dont les cellules sont tuées et contiennent alors une matière brunâtre, tandis que, dans les assises correspondantes d'une partie saine, les cellules contiennent de la chlorophylle et un liquide transparent. Sur un fruit où le mal ne fait qu'apparaître, les taches sont moins marquées et paraissent couvertes d'une poudre d'un brun foncé qui ressemble assez à de la suie. Ces taches noirâtres et pulvérulentes se montrent non-seulement sur les fruits, mais aussi sur les feuilles et les jeunes pousses. Toutes sont dues au développement d'un même petit Champignon parasite, dont les filaments fructifères et les spores nombreuses produisent cet aspect pulvérulent.

Le champignon dont il s'agit a déjà été observé sur les feuilles des Poiriers, par Desmazières, qui a reconnu en lui le *Cladosporium dendriticum.*

Ce *Cladosporium* agit de la même façon sur les organes divers où il se développe : il tue les tissus superficiels dans lesquels s'étend son mycélium. Mais les dommages qu'il cause ne sont pas partout les mêmes. Sur les feuilles, les places tuées se dessèchent; mais, comme elles sont peu étendues, et que tout autour le tissu reste vivant et sain, la vie de ces feuilles en est peu altérée.

Sur les fruits, la croissance est arrêtée dans les couches superficielles, tandis que l'intérieur continue de se développer; dès lors le fruit se déforme, ses parties mortes, fortement distendues, craquent, et il s'y produit des fentes qui pénètrent jusqu'aux parties saines. Quand ces fentes ne sont pas très-grandes, elles peuvent se cicatriser et se combler par une formation de périderme : alors le fruit n'est que galeux ; sinon les crèvasses s'étendent, se creusent, et le fruit est perdu. Sur les scions tavelés, l'altération est assez semblable à celle des fruits; mais, la croissance des parties étant moindre, il ne se forme pas de grandes crevasses. Il se produit, au-dessous des tissus noircis des tavelures, du périderme cicatriciel; la surface des rameaux atteints est inégale et rugueuse, les couches externes de l'écorce se gercent, se désorganisent et laissent à nu les parties profondes.

L'existence du *Cladosporium dendriticum* sur les rameaux explique pourquoi certains arbres donnent tous les ans des fruits tavelés; elle pourrait aussi expliquer que la tavelure se propage souvent par la greffe chez les pépiniéristes où les arbres, sur lesquels on prend les scions destinés à être greffés, sont atteints par le *Cladosporium.*

— Sur les variations semi-diurnes du baromètre; par M. H. de Parville.

— M. E. Maumené adresse une Note sur les quantités de chaleur dégagées dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

L'auteur rappelle, à propos de la Note adressée à l'Académie par M. Croullebois, et de la Note de M. Berthelot qui l'a suivie, les faits qu'il avait lui-même communiqués antérieurement à l'Académie. D'après M. Maumené, l'acide sulfurique récemment chauffé ne dégage pas avec l'eau la même quantité de chaleur qu'un acide identique conservé depuis plusieurs mois. Le phénomène que M. Maumené désigne, en général, sous le nom de *trempe des liquides*, lui paraît devoir introduire dans toutes les recherches de thermochimie une cause d'erreur, dont on n'a pas tenu compte.

DU DOSAGE DU MANGANÈSE ET DU PHOSPHORE DANS LE FER SPÉCULAIRE

Par M. C. Stœckmann (1).

L'auteur de ce Mémoire s'est proposé de rechercher les causes des différences qui se présentent souvent dans l'analyse du fer spéculaire relativement au dosage du manganèse et du phosphore, différences qui donnent lieu à des contestations entre l'acheteur et le vendeur. Inutile de dire que pour le choix de l'échantillon toutes précautions ont été prises; inutile de dire que du bloc à essayer on a détaché divers fragments qu'on a réduits en poudre, et que chaque fois on a analysé deux cuillerées de cette poudre.

Voici les résultats obtenus par l'auteur :

DOSAGE DU MANGANÈSE

Dans nombre de cas, dit l'auteur, la différence trouvée dans la teneur en manganèse tient à ce que, *par une seule précipitation, on ne peut séparer complétement le fer et le manganèse;* il reste toujours du manganèse à côté du fer; il est donc absolument nécessaire, après avoir filtré le liquide et lavé plusieurs fois, de redissoudre le sesquioxyde de fer et de reprécipiter par l'acétate de soude. Dans la seconde liqueur filtrée on retrouvera toujours des quantités notables de manganèse. Eggertz (2), et plus tard d'autres chimistes, avaient déjà signalé ce fait; toutefois, on n'en tient guère compte en général, paraît-il. Sans doute, on s'en rapporte aux affirmations de Eggertz, selon lequel les quantités de manganèse restantes ne sont pas considérables, et on répute inutile une seconde précipitation qui est d'ailleurs fort incommode. D'après l'auteur du présent Mémoire, la quantité de manganèse dépend du degré jusqu'auquel on a poussé la neutralisation par le carbonate de soude. Eggertz précipite l'acide basique de fer dans une solution assez acide, car il ajoute encore 3 centimètres cubes de ClH, après avoir neutralisé par le carbonate de soude jusqu'au moment où la liqueur se trouble. Au lieu d'opérer ainsi, C. Stœckmann ajoute directement de l'acétate de soude. Précipiter d'une solution acide offre cet inconvénient que l'acide basique de fer se précipite sous une forme qui rend la filtration excessivement difficile. D'autre part, la température de la solution de fer, au moment de la neutralisation, paraît influer sur la quantité de manganèse restante. A une température plus haute, il reste moins de manganèse qu'à une température plus basse. Nous ne reproduirons pas les dosages nombreux dont l'auteur a dressé le tableau, et dans lesquels il indique les quantités de manganèse retrouvées dans la deuxième liqueur filtrée; elles varient entre 1.04 pour 100 et 0.25 pour 100. En quatorze dosages, les quantités de manganèse respectives étant de 14.34 pour 100 et de 10.30 pour 100, il est d'une nécessité rigoureuse de précipiter le fer deux fois, et non-seulement dans les analyses de fer spéculaire, mais encore dans celles de fonte et de minerai manganifère. Deux précipitations, à la rigueur même, ne sont pas suffisantes. En se donnant la peine de précipiter une troisième fois, on trouvera encore du fer, mais en quantité insignifiante.

DOSAGE DU PHOSPHORE

Différences d'autant plus grandes que la teneur du phosphore est plus élevée. Dans des essais, elles varient entre 0.007 et 0.037 pour 100, les quantités de phosphore variant elles-mêmes entre 0.097 et 0.171 pour 100. Selon l'auteur, les différences qu'on observe dans le dosage exécuté par divers chimistes tiennent à ce que les uns dissolvent le minerai dans l'acide nitrique, les autres dans l'eau régale.

Voici la description que C. Stœckmann donne de son procédé :

5 grammes de fer spéculaire pulvérisé sont dissous dans 60 centimètres cubes d'acide

(1) Traduit et abrégé d'après le journal *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1877, p. 172.

(2) *Berg-und-Hüttenmœnnische Zeitung*, 1867, p. 187.

nitrique pur de 1.20 de densité; on emploie un gobelet de verre, ayant de 800 à 1,000 centimètres cubes de capacité et que couvre un verre de montre. On ajoute l'acide peu à peu. Quand le liquide a cessé d'écumer, on porte le gobelet dans le bain de sable, de manière à faire bouillir le liquide. La substance est dissoute en dix minutes au plus; on décante dans un creuset en porcelaine de 200 centimètres cubes, et on évapore, à siccité complète, au bain de sable. Vers la fin de l'opération, on recouvre le creuset d'un verre de montre pour empêcher le liquide de jaillir. On recouvre alors le creuset d'un couvercle en porcelaine, et on le chauffe avec précaution au-dessus de la lampe, puis on enlève le couvercle, puis on calcine fortement, jusqu'à ce que le charbon soit brûlé, ou que tout au moins la substance organique soit sûrement décomposée. Après refroidissement complet, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on chauffe au bain de sable le creuset recouvert d'un verre de montre, jusqu'à dissolution complète de la substance, ce qui a lieu d'ordinaire en peu de temps. On filtre ensuite cette solution, en laissant couler le liquide dans un gobelet de verre, et on évapore jusqu'à siccité approximative; puis, pour enlever tout l'acide, on mélange avec un peu d'ammoniaque, jusqu'à précipitation, du sesquioxyde de fer, et on additionne d'acide nitrique jusqu'à ce que tout soit dissous; on fait bouillir au besoin. Après refroidissement complet, on ajoute 50-60 centimètres cubes de la solution de molybdène, et on laisse reposer de douze à vingt-quatre heures dans un espace dont la température est de 30-40° centigrades. On sépare ensuite, par filtration, le précipité jaune; on le lave ensuite avec le mélange de Frésénius :

Solution de molybdène...........	100 parties.
Acide nitrique....................	20 —
Eau..............................	80 —

on dissout maintenant dans l'ammoniaque étendue, on neutralise légèrement par l'acide chlorhydrique; après refroidissement, on ajoute une solution de chlorure de magnésium, puis de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide occupe un volume de 100-110 centimètres cubes. Le phosphate de magnésie, avant d'être pesé, est calciné à la flamme alimentée par le vent.

Les essais comparatifs faits par l'auteur prouvent que l'eau régale, quelle que soit sa concentration, donnent toujours des *résultats inférieurs à ceux que fournit l'acide nitrique.*

L'auteur a vérifié que son acide nitrique était complétement exempt de phosphore.

Ne pouvait-on pas supposer que, dans la dissolution par l'eau régale, une partie du phosphore était entraînée sous forme de produit volatil? L'auteur a trouvé que la réponse était affirmative. Pour le procédé de vérification, voir le Mémoire original.

ACTION DE DIFFÉRENTES SOLUTIONS SUR LES MÉTAUX (1)

Les résultats que nous allons exposer ont été récemment obtenus par le professeur A. Wagner, de Munich, dans une série d'expériences sur l'action que diverses solutions métalliques (eau distillée, chlorure de potassium, chlorure d'ammonium, chlorure de magnésium, sulfate de potasse, nitrate de potasse, carbonate de soude, soude caustique, eau de chaux) exercent sur les métaux et les alliages, en présence d'air exempt d'acide carbonique et d'air contenant de l'acide carbonique.

En présence d'air exempt d'acide carbonique, le cuivre est très-énergiquement attaqué par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque (diminution de poids, 0.904); il n'est que peu attaqué par le chlorure de magnésium (0.005) et par le chlorure de potassium (0.004), excessivement peu par l'eau distillée (0.001); il ne l'est pas du tout par des solutions de sulfate de potasse, de salpêtre, de carbonate de soude, de soude caustique et d'eau de chaux.

En présence de l'acide carbonique et de l'air, le cuivre est attaqué par toutes les solutions; c'est encore le chlorhydrate d'ammoniaque qui l'attaque le plus énergiquement

(1) Traduit du journal *Deutsche Industrie Zeitung.*

(diminution de poids, 0.138); cependant l'énergie de cette action n'est que la sixième partie de celle qui se produit en l'absence de l'acide carbonique. Les solutions de chlorures alcalins (0.115) et de chlorure de magnésium (0.112) exercent une action à peu près égale; les solutions de sulfate de potasse (0.004), de salpêtre (0.003) et l'eau distillée (0.003) agissent très-peu.

Le zinc, en présence d'air exempt d'acide carbonique, est attaqué par toutes les solutions; l'action la plus énergique est celle de la soude caustique (diminution de poids, 0.060); vient ensuite celle du chlorhydrate d'ammoniaque (0.051); ce métal est attaqué fortement par le sulfate de potasse (0.030), moins par le chlorure de magnésium (0.018), par l'eau distillée (0.014) et par le carbonate de soude (0.013); assez peu par le salpêtre (0.009) et par les chlorures alcalins (0.007); moins par l'eau de chaux (0.003). Des quantités notables de combinaisons de zinc solubles se produisent par l'action d'une solution de soude caustique, de chlorure d'ammonium ou de chlorure de magnésium; des traces de produits solubles se forment sous l'influence de l'eau distillée et de l'eau de chaux. Toutes les autres solutions sont impuissantes à transformer du zinc en combinaisons solubles.

En présence de l'acide carbonique et de l'air, toutes les solutions agissent sur le zinc; celles qui agissent le plus fortement sont le chlorure de magnésium (diminution de poids, (0.054) et le sulfate de potasse (0.053); les chlorures alcalins (0.038); le salpêtre (0.037) et le chlorure d'ammonium exercent une action énergique et à peu près égale; l'eau distillée agit plus faiblement (0.019).

En présence d'air exempt d'acide carbonique, le plomb est fortement attaqué par la soude caustique (diminution de poids, 0.430); il est aussi attaqué avec force par l'eau de chaux (0.137); il l'est moins par les chlorures alcalins (0.021); le chlorure de magnésium (0,020), le salpêtre (0.014) et le chlorhydrate d'ammoniaque (0.012), encore moins par l'eau distillée (0.003); il ne l'est pas du tout par le sulfate de potasse et le carbonate de soude.

En présence de l'acide carbonique et de l'air, le chlorure de magnésium (diminution de poids, 0.035) est la solution qui exerce l'action la plus énergique; viennent ensuite le salpêtre (0.020) et les chlorures alcalins (0.012), puis l'eau distillée (0.008) et les chlorures d'ammonium (0.005); le sulfate de potasse ne dissout pas une trace de plomb.

En présence d'air exempt d'acide carbonique, il n'y a que la soude caustique qui agisse énergiquement sur l'étain (diminution de poids, 0.220); quant aux autres solutions : très-faible est l'action du carbonate de soude (0.007), des chlorures alcalins (0.006), du chlorure d'ammonium (0.005), du salpêtre (0.003), du sulfate de potasse (0.002) et du chlorure de magnésium (0.001); nulle celle de l'eau distillée et de l'eau de chaux.

En présence de l'acide carbonique et de l'air, il n'y a que la solution de salpêtre qui ait agi sur l'étain, et encore son action a-t-elle été très-faible (diminution de poids, 0.001).

Le *métal anglais* se comporte à peu près comme l'étain. En présence d'air exempt d'acide carbonique, la solution de soude caustique est celle qui agit le plus fortement; quant aux autres solutions, insignifiante est l'action des chlorures alcalins (0.009), du carbonate de soude (0.006), du chlorure d'ammonium (0.003), du sulfate de potasse, du chlorure de magnésium et du salpêtre (pour chacun de ces sels, 0 001); nulle celle de l'eau distillée et de l'eau de chaux.

En présence d'acide carbonique et d'air, l'action de l'eau distillée, du chlorure d'ammonium et du sulfate de potasse sur cet alliage, est complétement entravée; celle des chlorures alcalins, du chlorure de magnésium et du salpêtre est très-faible (pour chacun de ces sels, 0.001 de diminution); seul le salpêtre dissout des quantités notables de métal.

Le laiton se comporte à peu près comme le cuivre. En présence d'air exempt d'acide carbonique, il est fortement attaqué par la solution de chlorure d'ammonium (diminution de poids, 0.269), peu par le chlorure de magnésium (0.004), les chlorures alcalins, la soude caustique et l'eau de chaux (pour chacune de ces solutions, 0.002); il ne l'est pas du tout par l'eau distillée, par le sulfate de potasse, le salpêtre et le carbonate de soude.

En présence de l'acide carbonique et de l'air, la solution de chlorhydrate d'ammoniaque est celle qui agit le plus fortement (diminution de poids, 0.167); le chlorure de magnésium 0.092) et les chlorures alcalins (0 080) agissent très-fortement; l'eau distillée, le carbonate de potasse (pour chacun de ces liquides, 0.004) et le salpêtre (0.003) agissent peu.

L'*argentan* (cuivre, nickel, zinc) se comporte à peu près comme le laiton, mais il est moins

énergiquement attaqué. En présence d'air exempt d'acide carbonique, il est attaqué par le chlorure d'ammonium (diminution de poids, 0.086), moins par le chlorure de magnésium (0.003), par les chlorures alcalins (0.001) et par la soude caustique (0.001); il ne l'est pas du tout par l'eau distillée, par le sulfate de potasse, par le salpêtre, par le carbonate de soude et par l'eau de chaux.

En présence de l'acide carbonique et de l'air, le chlorure d'ammonium est le seul qui agit le plus énergiquement (diminution de poids, 0.116); le chlorure de magnésium (0.067) et les chlorures alcalins (0.061) agissent très-fortement; l'eau distillée peu; il en est de même du sulfate de potasse et du salpêtre (pour chacun de ces trois liquides, la diminution de poids est de 0.004).

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025; novembre, p. 1108, et décembre, p. 1222. — Année 1877, livraisons de janvier, p. 31; février, p. 198; mars, p. 268; avril, p. 380; mai, p. 459; juin, p. 608; juillet, p. 737; août, p. 869; septembre, p. 883; octobre, p. 995, et novembre, p. 1190.

Fabrication du sucre de betterave.

Par M. le docteur C. Scheibler,
Directeur du Laboratoire de chimie de l'Association pour l'industrie du sucre de betterave du royaume allemand.

C'est en 1747 que Marggraf (1) a découvert le sucre cristallisable dans le jus de la betterave (*Beta cicla*). Ce fait a eu plus tard une grande importance pour l'Europe en l'affranchissant de la nécessité de demander le sucre aux pays tropicaux. Il a rendu ce produit accessible même aux classes populaires. Il a exercé une influence des plus favorables sur le développement de l'agriculture en général et sur le bien-être du peuple.

La découverte de Marggraf produisit une grande sensation, mais elle n'eut pas d'abord de conséquence pratique, lorsque, vers la fin du XVIIIe siècle, Franz Carl Achard, élève de Marggraf et successeur de ce dernier comme directeur de la classe physique de l'Académie de Berlin, chercha à exploiter en grand la découverte de son illustre maître, et éleva à Cunern, en Silésie, en 1801, la première fabrique de sucre de betterave (2). Les efforts de Achard et les tentatives analogues de Hermbstædt, de Lampadius, de Koppy, etc., n'eurent que peu de succès et couraient le risque de tomber dans l'oubli. Les difficultés techniques étaient nombreuses et les méthodes imparfaites. C'est alors que le blocus continental, décrété par Napoléon Ier, ferma au sucre colonial les ports du continent. La fabrication du sucre de betterave prit dès ce moment un essor extraordinaire; de nombreuses fabriques s'élevèrent tant en Allemagne qu'en France, mais elles furent fermées presque toutes, à la chute de Napoléon. Quelques sucreries françaises, que des entrepreneurs, confiants sur une plus longue durée du règne de Napoléon, avaient solidement organisées, restèrent seules ouvertes.

---

(1) Andreas-Sigismund Marggraf, directeur de la classe physique de l'Académie des sciences de Berlin, naquit à Berlin, le 3 mars 1709, et y mourut le 7 août 1782.

(2) Achard naquit à Berlin, le 28 avril 1753, et y mourut le 20 avril 1821 dans sa propriété de Cunern. Relativement à ses efforts incessants pour fonder la fabrication du sucre en Europe, voir l'écrit publié pour célébrer le vingt-cinquième anniversaire de la Société pour l'industrie du sucre de betterave du royaume allemand : *Actenstücke zur Geschichte der Rübenzuckerfabrication in Deutschland wæhrend ihrer ersten Entwickelung* (Histoire de la fabrication du sucre de betterave en Allemagne, pendant son premier développement), par le docteur C. Scheibler. Berlin, 1875, imprimerie Feister.

La fabrication se perfectionna bientôt avec l'aide de la chimie et de la mécanique, et l'on ne tarda pas, en utilisant la vapeur pendant l'ébullition et particulièrement en employant le charbon d'os, à préparer de plus grandes quantités de sucre et de sucre plus pur qu'auparavant. La France, en 1828, comptait déjà cent trois fabriques, dans lesquelles on produisait environ 60,000 centner de sucre.

En Allemagne, la fabrication du sucre de betterave recommença à se développer de la fin de l'année 1820 au commencement de 1830, pour faire ensuite des progrès persistants, notamment depuis 1840, et prendre enfin un essor vraiment gigantesque.

Depuis l'année d'exercice 1840-41, le nombre des fabriques allemandes s'est élevé de cent quarante-cinq à trois cent trente-sept, c'est-à-dire à peu près dans la proportion de 1 à 2 $^1/_3$; la quantité de betteraves mises en œuvre a monté de 4.8 millions à 70.5 millions de centner, c'est-à-dire à peu près dans la proportion de 1 à 15, le nombre des fabriques augmentant toujours, et, grâce aux progrès techniques, la quantité de sucre brut obtenue s'est élevée de 284,000 centner à 5,880,000 centner, ou dans la proportion de 1 à 20. Tandis que, dans la période de 1840-41, on avait encore besoin de 17 centner de betteraves pour produire 1 centner de sucre brut; il ne fallait, dans les dernières années, que 12 centner environ.

La consommation du sucre a augmenté aussi dans une proportion notable. Elle était de 4 pfund, 71 par tête en 1840-41 et de 12 pfund, 53 en 1873-74.

Pendant la campagne 1873-74, l'impôt produisit 18,820,074 thaler. Il n'avait jamais autant rapporté. Si l'on ajoute les impôts perçus pour le sucre importé et si l'on déduit les droits perçus à l'étranger pour le sucre exporté d'Allemagne, on trouve :

Pour les revenus de la campagne sucrière 1873-74 une somme de.............	20,214,543	thaler.
Pendant la campagne 1872-73, le revenu avait été de........................	18,277,044	—
— — 1871-72, — —	14,879,000	—
La moyenne de ces trois périodes constitue, pour l'État, un revenu annuel de..	17,790,000	—

Si l'on dresse le tableau des rendements fournis par les objets de consommation les plus importants, on verra que, parmi ces divers articles, il n'en est pas un seul qui ait autant rapporté. Que l'on en juge. Voici en effet (1) :

Le rendement moyen brut des douanes et impôts pendant les années 1871-1873 :

Pour le sucre......................	17,790,000	thaler.
— l'alcool......................	13.476,000	—
— le sel........................	12,600,000	—
— le café.......................	10,785,000	—
— le tabac......................	5,129,000	—
— la bière......................	4,889,000	—

La production totale en sucre de diverses plantes, sur toute la terre, a été estimée, en chiffres ronds, pour l'année de fabrication 1870-71 à 55 millions $^1/_3$ de centner qui se répartissent ainsi (2) :

Sucre de canne, d'érable, de sorgho et d'autres plantes....	36.5 millions de centner.
Sucre de betteraves..................................	18.8 — —
	35.3 millions de centner.

Voici la part que les différents pays d'Europe ont prise à cette production du sucre de betterave :

France............................	5,781,660 centner.
Allemagne.........................	5,259,734 —
Autriche et Hongrie...............	3,645,600 —
Russie et Pologne.................	2,700,000 —
Belgique..........................	1,114,780 —
Pays-Bas et autres pays...........	350,000 —
	18,851,774 centner.

(1) D'après la *Statistique du royaume allemand*, t. VIII, fasc. 4, section I, p. 129.
(2) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 460.

Voici, pour la même année de fabrication 1870-71, le nombre des fabriques de sucre de betterave, dans les pays d'Europe (1) :

France	483	fabriques.
Allemagne	310	—
Autriche et Hongrie	228	—
Russie et Pologne	481	—
Belgique	135	—
Hollande	20	—
Suède	4	—
Grande-Bretagne	1	—
Italie	1	—
	1,663	fabriques.

La consommation totale du sucre a augmenté continuellement dans les pays civilisés. Voici l'estimation qui a été donnée pour l'année 1867 (2) :

	Consommation de sucre par tête.	
Nouvelle-Galles du Sud	92.09	zollpfund.
Victoria	88.19	—
Australie Méridionale	63.66	—
Tasmanie	2.08	—
Nouvelle-Zélande	83.06	—
Queensland	78.72	—
Canada	14.21	—
Iles du Prince-Édouard	6.87	—
Terre-Neuve	8.55	—
Colombie britannique	0.05	—
Natal	0.46	—
Gibraltar	35.46	—
Malte	13.41	—
Grande-Bretagne	44.15	—
Hollande	14.86	—
France	17.68	—
Autriche	3.00	—
« Zollverein »	10.00	—
Espagne	6.52	—
États-Unis	37.11	—
Villes Hanséatiques	18.30	—
Danemarck	12.50	—
Italie et États du pape	8.90	—
Portugal	9.20	—
Belgique	10.00	—
Suisse	9.32	—
Grèce	5.40	—
Pologne	4.50	—
Russie	3.22	—
Turquie	3.00	—

On le voit, ce sont la Grande-Bretagne, y compris ses colonies, ainsi que les Etats-Unis, qui font la plus grande consommation de sucre. Elle est de 41 $^1/_2$ pfund par tête. Viennent ensuite la France, l'Italie, l'Espagne et la Belgique (12 $^1/_3$ pfund par tête), puis l'Allemagne, l'Autriche, la Hollande et le Danemarck (7 $^1/_3$ pfund par tête), et enfin la Russie, la Grèce et la Turquie (3 $^1/_3$ pfund par tête).

L'importance croissante de la betterave pour l'agriculture résulte de ce fait que la super-

(1) *Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucher-Industrie in Zollverein.*

(2) Extrait du journal *Produce Market's Review* par le *Journal des fabricants de sucre*, t. VIII, n^{os} 38 et 42.

ficie annuellement réservée à cette culture en Allemagne est de 18 milles carrés. La valeur du sucre brut provenant de cette superficie peut être estimée en chiffres ronds à 60 millions de thalers; mais il faut y ajouter encore environ 9 millions de thalers pour la mélasse. Toutefois, ces sommes ne représentent pas tous les bénéfices de la culture de la betterave; car, indépendamment des deux produits susnommés qui, à l'exception d'une faible partie de mélasse, sont livrés au commerce, les résidus de betterave et les déchets qui sont donnés comme fourrage aux animaux représentent une valeur approximative de 5 $^{1}/_{4}$ millions de thalers. Les matières employées comme fumier ont encore une importance considérable. Cependant, c'est d'une façon indirecte que l'agriculture retire le plus grand profit que puisse lui procurer la culture de la betterave. L'affouillement profond du sol, l'emploi des machines et des engrais artificiels ont extraordinairement augmenté la fertilité des champs, de sorte que, malgré l'extension accordée à cette culture, la production des céréales, au lieu d'augmenter, a diminué; la fabrication du beurre et du fromage n'a pas diminué, et la production de la viande augmente constamment. Ajoutez que ces circonstances favorables ont permis à la population des pays plats d'augmenter ses revenus en travaillant pendant les mois d'hiver.

C'est, on le sait, de la qualité de la plante employée à la fabrication du sucre que dépend le succès du travail. La betterave (*beta cicla*) provient d'une plante sauvage (*beta maritima*) qui croissait au S.-O. de l'Europe (côtes d'Espagne et de Portugal). Elle est un produit bâtard formé sous l'influence de la culture. La « beta maritima » appartient à la famille des chénopodées ou atriplicées. Elle est bisannuelle, c'est-à-dire que, dès sa deuxième année, elle porte une tige fleurie et fournit des graines.

On a tenté à plusieurs reprises de perfectionner la betterave et d'obtenir une variété constante, riche en sucre. On y était incité, en Allemagne, par le mode d'impôt basé sur le poids de la plante. C'est à Knauer en Allemagne et à Vilmorin en France, que sont dus les plus grands progrès. Cependant, on ne peut pas dire que le but ait été pleinement atteint, ou que toutes les influences, telles que l'individualite de la graine, la qualité du sol, la méthode de culture, de fumure, etc., aient été bien reconnues et utilisées. Knauer s'est particulièrement efforcé d'obtenir des betteraves de forme conique, car l'expérience apprend qu'elles sont les plus riches en sucre. Vilmorin, au contraire, négligeant la forme, ne s'est occupé que de la richesse du jus. La betterave obtenue à grand peine par Vilmorin ne répond donc pas, malgré sa richesse en sucre, aux exigences de la culture allemande, car elle ne fournit que de faibles récoltes; elle offre plus de difficultés à la fabrication du sucre à cause de sa forme, et, du reste, paraît-il, elle fournit moins de jus. Voici les seules règles générales que l'on puisse déduire des observations que nous possédons actuellement relativement à la production des betteraves riches en sucre :

1° Ne choisir que des plantes de formes extérieures parfaites, et d'une espèce riche en sucre et produisant un jus pur.

2° Parmi celles-ci, choisir uniquement celles qui ont une grande densité.

J'ai déjà eu l'occasion, il y a longtemps, d'insister sur ce dernier point, en m'appuyant sur de nombreuses recherches relatives à des betteraves de diverses provenances, et je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° La densité du corps de la betterave est toujours plus petite que celle du jus qui s'y trouve.

2° La densité de la plupart des betteraves (85 pour 100 environ) varie entre 1°.03 et 1°.06; elle peut, dans certains cas, descendre jusqu'a 1°.01 environ, et s'élever même jusqu'à 1°.07 (limite extrême).

3° Les betteraves lourdes (de 1 à 2 pfund) sont en général moins denses que les betteraves légères (de 1 $^{1}/_{2}$ pfund et au-dessous), et le quotient de valeur (*werthsquotient*) est plus faible.

4° Les betteraves à fortes densité ont en général une plus faible teneur en éléments autres que le sucre, et le quotient saccharique (*zuckerquotient*) du jus est plus faible; cependant, cette relation paraît être d'autant moins rigoureuse que les betteraves sont plus légères.

5° L'air qu'on trouve dans les betteraves en même temps que le jus exclut la possibilité d'une séparation des mauvaises betteraves et des bonnes par un procédé fondé sur la densité.

6° Quoi qu'il en soit, il paraît utile de recommander, en vue de la production des graines, les betteraves à haute densité.

Il n'est point douteux que les efforts persévérants tentés en vue de la production d'une betterave fournissant un jus pur et très-riche en sucre, et donnant une récolte abondante, ne soient, à la longue, récompensés par le succès, et que ce problème important — d'une superficie de terrain donnée obtenir le maximum de sucre sous la forme du minimum de de betteraves — ne trouve une solution pratique.

En même temps que l'on se livre à ces recherches, on étudie les méthodes les plus convenables de fumure et de préparation de terrain, car ces opérations ont une influence considérable sur le résultat de la récolte. Si l'on n'est pas encore parvenu, dans cette direction, à formuler des lois d'une portée générale, cependant, depuis que tant de personnes ont, de tant de côtés, travaillé à l'élargissement de nos connaissances à ce sujet, on se fait une idée de plus en plus nette des phénomènes qui se passent, des influences auxquelles ils sont soumis. On a essayé, par la culture de la betterave dans des liquides nutritifs artificiels, de rechercher les conditions de la vie de cette plante. Cette méthode est connue; elle n'a pas abouti à des résultats précis, parce que cette culture présente des difficultés extraordinaires. Nous regrettons de ne pouvoir traiter à fond ce sujet; nous nous bornerons à dire que l'on a reconnu, dans toutes les recherches, ainsi qu'on devait s'y attendre, la nécessité d'apporter à la plante les éléments nutritifs que l'on connaît, mais que l'on n'a pas encore déterminé définitivement la forme sous laquelle on doit les apporter, ni à la manière dont il faut opérer dans la culture en grand.

Le premier des engrais est naturellement la potasse, car la betterave retire du sol des quantités considérables de cet alcali. On le retrouve généralement dans la mélasse ou dans le charbon des résidus de distillation, d'où on l'extrait, au lieu de le rendre au sol. Il est donc nécessaire de restituer à ce dernier la potasse provenant d'autres sources. Aussi la découverte des gisements de Stassfurth peut-elle être considérée comme un événement heureux pour la culture de la betterave, puisque cette découverte permet de remplacer à bon marché la potasse absorbée par la plante. Cet événement peut être considéré comme d'autant plus heureux que le phénomène prévu et prédit par Liébig, le dépouillement du sol (*bodenausraubung*) commence à poindre çà et là de manière à mériter l'attention. Au docteur A. Frank, revient le mérite d'avoir le premier signalé l'emploi que l'on pourrait faire des gisements de Stassfurt, et d'avoir rappelé la nécessité de remplacer la potasse enlevée dans la culture de la betterave. Nous renvoyons à son Mémoire sur les engrais, publié dans le *Amtlicher Bericht*... (Comptes-rendus de Hofmann sur l'Exposition de Vienne.)

Indépendamment des services que Frank a rendus en attirant l'attention sur la fumure rationnelle par la potasse, il faut signaler encore, comme particulièrement remarquables, les expériences de végétation de Liebig, Nægely et Zœller, expériences dont Zœller a rendu compte (1). Il faut citer aussi au même titre celles ds Stohmann (2) et celles de Kohlrausch et Petermann (3). Toutes ont contribué puissamment à faire connaître l'influence des divers engrais, surtout de ceux qui contiennent de la potasse, dans la culture de la betterave.

Au contraire, les expériences de fumure de champs, lesquelles, il y a quelques années, étaient encore en faveur, n'ont, en général, faites sur une petite ou sur une grande échelle, fourni que des résultats dont on ne pouvait tirer parti, ce qui ne peut surprendre, car les influences de facteurs dont on n'est pas maître dans ces expériences, tels que climat, état de l'atmosphère, quantité et distribution des précipités qui s'y forment, etc., sont beaucoup plus puissantes que les faibles modifications attribuables à la fumure, dans la limite des champs d'expérience. Ce que nous venons de dire est confirmé de la manière la plus précise

---

(1) Zœller. *Journal für Landwirthschaft*, 1866, p. 80 et 469; *Zeitschrift*, 1866. p. 503; 1867, p. 229.

(2) Stohmann. *Zeitschrift*, 1869, p, 273.

(3) Kohlrausch et Petermann. *Œkonomische Fortschritte*, 1870, nos 37-40; *Zeitschrift*, 1872, p. 371.

et la plus claire par les expériences récentes, expériences si laborieuses et si étendues que nous devons à Hanamann (1).

Depuis que la culture de la betterave prend plus de développement, on a, à maintes reprises, constaté la multiplication d'insectes nuisibles à cette plante. Souvent ces insectes ont exercé de grands ravages. Aucun des procédés tentés pour les détruire n'a eu de succès complet. Il faut toujours en revenir à protéger les oiseaux insectivores et à favoriser leur séjour. En outre, on voit souvent apparaître sur les feuilles et sur la racine de la betterave, divers parasites, d'origine végétale et d'origine animale, qui nuisent plus ou moins aux récoltes. Parmi les parasites végétaux les plus redoutables, on compte surtout des champignons (*Uromyces betae*, *Tulasne*, *Peronospora betae*, *Schacht*, *Rhyzoctonia*, *Violacea*, *Tulasne*, *Helminthosporium rhyzoctonon*, *Depacea betaecola* de Candolle, etc.). L'ennemi animal le plus dangereux est la « nématode de la betterave » ; elle appartient à la classe des vers filiformes : elle est d'une petitesse microscopique. La femelle, quand elle est pleine, est un corpuscule semblable à un grain de sable. Elle adhère aux fibres de la racine. Cette nématode a été découverte en 1859, par Schacht, et, depuis lors, elle a été aussi observée sur les racines de l'avoine. De nombreuses recherches scientifiques ont établi les conditions de vie et les mœurs de ces parasites. Maintes règles pour la culture de la betterave sont issues de ces recherches. Nous devons nous borner à mentionner ici les plus importants de ces travaux (2).

Plus que pour toute autre industrie, la connaissance de la composition et de la constitution intime de la matière première est très-importante pour la fabrication du sucre de betterave. Le mode d'impôt en vigueur en Allemagne et son élévation, impôt égal à peu près à la valeur de production des betteraves (il est actuellement de 8 « silbergroschen » par « ceutner ») rendent même cette connaissance indispensable. Ce mode, qui consiste à prélever l'impôt sur la betterave brute, a forcé les producteurs à retirer d'une superficie de terrain donnée le maximun de sucre sous la forme d'un minimum de betteraves ; il les a même forcés à ne cultiver que des betteraves dont le jus, très-riche en sucre, soit très-pauvre en matières étrangères entravant la fabrication (*non-sucre*) (3). Ce but est atteint par une sélection attentive des variétés les plus sucrées, adaptées aux conditions climatériques par un travail rationnel du sol (creuser profondément), par une fumure convenable, par des soins attentifs pendant la croissance et par des assolements appropriés. Ce système a provoqué l'étude attentive des divers éléments du jus. En effet, la fabrication du sucre pouvant être considérée comme l'art d'extraire du jus le sucre et de le séparer des éléments étrangers (*non-sucre*), il a été nécessaire de déterminer exactement les propriétés de ces éléments. Aussi aucun jus de plante n'est-il aujourd'hui aussi complétement et aussi minutieusement connu que le jus de la betterave. Cependant, il reste encore un vaste horizon ouvert à des investigations ultérieures.

La betterave à sucre, c'est-à-dire la racine de la *beta cicla*, se compose, en moyenne, de 96 pour 100 de jus, et de 4 pour 100 de matière insoluble dans l'eau que l'on désigne sous le nom de *pulpe*. Le jus contient des quantités variables d'eau, de sucre et d'autres matières dissoutes, les unes inorganiques, les autres organiques. Voici les limites entre lesquelles varient généralement les proportions de ces substances :

Eau........................	De 84.5	à 79	pour 100.
Sucre et non sucre...........	11.5	17	—
Pulpe......................	4.0	4	—
	100.0	100	

(1) Hanamann. *Centralblatt für Agriculturchemie*, t. III, p. 21 ; *Zeitschrift*, 1874, p. 742.

(2) Schact. *Zeitschrift*, 1859, p. 175, 239 et 375 ; 1861, p. 136, et 1862, p. 114. — Kühn. *Zeitschrift des Landwirthschaftlichen Centralvereins der provinz Sachsen*, 1869, n° 2 ; 1870, n° 12 ; *Zeitschrift*, 1869, p. 370, et 1871, p. 20 et 50 ; *Annalen der Landwirtschaft*, 1873, p. 575 ; voir aussi *Zeitschrift*, 1873, p. 818 ; *Landwirthschaftliche Iahrbücher*, t. III, p. 47 ; voir aussi *Zeitschrift*, 1874, p. 149. — Schmidt. *Zeitschrift*, 1871, p. 1. — J. Elliesen. *Landw.*, t. XXII, p. 397, et t. XXIII, p. 230 ; voir aussi *Zeitschrift*, 1875, p. 99 et 843.

(3) Relativement à l'influence du système d'impôt sur la fabrication du sucre de betterave, voir aussi *Zeitschrift*, 1874. p. 910, et 1875, p. 260.

Il y aussi des betteraves qui contiennent moins de 10 pour 100 de sucre, et d'autres qui en contiennent plus de 20 pour 100 : les premières ne méritent pas qu'on les mette en œuvre, étant données les conditions de l'impôt en Allemagne.

La pulpe est formée de corps insolubles dans l'eau : cellulose, pectose, plasma, parabine, matières colorantes, substances incrustantes.

Le jus est une dissolution formée de *sucre* et de *non-sucre.*

Le sucre $C^{12}H^{22}O^{11}$ est partiellement interverti dans les betteraves gâtées.

Le non-sucre comprend des cendres, des composés azotés et des corps non azotés.

Les cendres elles-mêmes sont formées de sels incombustibles et de sels que la combustion transforme en carbonates.

Les premiers sont des combinaisans du potassium, du sodium, du rubidium, du calcium, du magnésium, du fer et du manganèse avec le chlore, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide silicique et l'acide nitrique.

Les seconds sont des combinaisons des mêmes métaux avec l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide malique, etc.

Les corps azotés peuvent se diviser en matières protéiques (albumine, etc.), en matières plasmatiques (protagon), en asparagine, en bétaïne.

Les substances non azotées peuvent à leur tour tour se diviser ainsi qu'il suit : acide arabique, dextrane, substances protéiques solubles, matières colorantes (chlorophylle), matières incolores se colorant à l'air (chromogène), corps gras, une matière à saveur âcre, etc., etc.

L'élément le mieux connu de la betterave, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue technique, l'élément le plus important pour la fabrication du sucre, c'est le sucre lui-même. Nous ne pouvons citer que les travaux les plus intéressants pour l'industrie. L'auteur de ce Mémoire a lui-même pris part à ces travaux ainsi qu'à l'étude de la nature des matières qui constituent le non-sucre. L'emploi des aréomètres de Balling et de Brix (1), pour déterminer la valeur des solutions de sucre pures et pour trouver approximativement la quantité de sucre que contiennent les solutions impures, s'est de plus en plus généralisé, et a provoqué la construction de tableaux de comparaison plus exacts et plus détaillés. Brix n'avait dressé ces tableaux que pour des centièmes entiers. Bientôt ils ne furent plus suffisants pour les progrès de l'industrie. De là les compléments qu'ils ont reçus. Les tableaux les plus développés sont dus en partie à Mategezek (2), en partie surtout à l'auteur (3) de ce Mémoire, et ils ont été calculés, de 0 à 80 pour 100 de teneur en sucre, par valeurs croissantes de 0.01 pour 100. Les rapports des différentes échelles aréométriques entre elles ont été fixés par les travaux approfondis de Gerlach (4); de sorte qu'il est facile maintenant de comparer les indications de l'aréomètre de Brix (saccharomètre) avec celles de tous les autres aréomètres employés dans la pratique. Le même savant a aussi déterminé (5), par des séries de recherches très-minutieuses, la dilatation et la densité des solutions de sucre à diverses températures; puis il a dressé des tableaux pour l'influence de la température et construit des saccharomètres avec thermomètres pour servir à ces observations (6).

Relativement à la solubilité du sucre dans l'alcool de diverse concentration et à diverses températures, nous avons les recherches de l'auteur (7). Elles se rattachent à un procédé de détermination de la valeur de raffinage (*Raffinationswerth*) du sucre brut, procédé dans lequel sont employés des liquides de lavage alcooliques.

La manière dont le sucre se comporte en présence des alcalis, des terres alcalines, des

---

(1) Brix. *Zeitschrift*, 1854, p. 304.

(2) Mategczek. *Zeitschrift*, 1865, p. 583, et 1874, p. 843.

(3) Scheibler. *Zeitschrift*, 1870, p. 269, et 1874, p. 950.

(4) Gerlach. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IV, p. 1 ; année V, p. 185, et année IX, p. 437 ; voir aussi *Zeitschrift*, 1865, p. 262 ; 1866, p. 574, et 1870, p. 706.

(5) Gerlach. *Zeitschrift*, 1863, p. 283.

(6) Gerlach. *Zeitschrift*, 1864, p. 374, et 1865, p. 23. — Stammer. *Ibidem*, 1864, p. 703. — Scheibler. *Ibidem*, 1864, p. 775.

(7) Scheibler. *Zeitschrift*, 1872, p. 246 ; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 343.

acides et d'autres corps, l'influence de ces substances sur la polarisation des solutions de sucre, etc., ont été l'objet de nombreuses recherches qu'il nous est impossible de citer en détail. Elles ont non-seulement expliqué maints phénomènes qui se présentent dans la fabrication et dans les analyses, mais elles ont aussi fait connaître des faits sur lesquels ont été fondés des procédés nouveaux dont nous aurons à parler plus loin. Margueritte, par exemple (1), ayant récemment proposé de traiter les produits de fabrique par les acides, etc., Behr (2) a publié un travail, le seul que nous mentionnerons, sur l'intensité de l'inversion produite par divers acides inorganiques et organiques.

Quant aux éléments du jus de betterave mentionnés dans le tableau ci-dessus, et différents du sucre, ceux qui sont désignés collectivement sous le nom de *non-sucre*, l'auteur s'est occupé spécialement d'en faire l'étude, car la connaissance des propriétés de plusieurs de ces matières est de la plus grande importance pour la fabrication, comme pour la critique des méthodes de recherches. Il a rendu vraisemblable l'existence de l'asparagine que l'on soupçonnait autrefois dans le jus de betterave. Il a obtenu ce résultat en décelant, dans les mélasses, le produit de décomposition de l'asparagine, l'acide asparagique (3). Plus tard, il a trouvé aussi (4) l'homologue immédiatement supérieur de l'acide asparagique, $C^5H^9NO^4$, vraisemblablement homologue avec l'acide glutamique découvert en même temps par Ritthausen. En 1866, il a découvert (5), dans le jus de betterave et dans les mélasses, une base organique, la bétaïne, dont il a montré plus tard l'identité avec l'oxynévrine, et qu'il a aussi préparée synthétiquement au moyen de l'acide monochloracétique et de la triméthylamine. Frémy avait découvert, dans la pulpe de betterave, un acide qu'il avait d'abord décrit sous le nom d'*acide cellulique*, puis sous le nom d'*acide métapectique*. L'auteur a montré (6) que cet acide était identique avec l'acide arabique, $C^6H^{10}O^5 + {}^1/_2\,H^2O$, contenu dans la gomme arabique, déviant fortement le plan de la lumière polarisée et fournissant, en présence de l'acide sulfurique étendu, un corps particulier, bien caractérisé, l'arabinose. Ajoutant à ces travaux, E. Reichardt (7) a, il y a peu, découvert encore, dans le tissu végétal de la betterave, un second hydrate de carbone, très-semblable à l'arabine et présentant la même compsition. Il lui a donné le nom de *pararabine*.

Dans un précipité gélatineux déposé, par le jus de betterave, pendant la fabrication (8), l'auteur a trouvé des corps dont la nature est propre à faire croire que ce précipité est formé de cellules de betterave. Il y a trouvé une matière dont la constitution est analogue à celle du protagon animal. Ce corps se décomposait facilement en acide gras, en acide glycéro-phosphorique et en bétaïne. La plus grande partie de la masse était constituée par de la mannite et par un corps, $C^6H^{10}O^5$, qu'il a nommé *dextrane*, à cause de son pouvoir fortement dextrogyre. Ce corps était identique avec la gomme de fermentation déjà antérieurement connue.

Sostmann (9) a fait des recherches sur la manière dont se comportent les matièros colorantes contenues dans le jus de betterave, quand on les soumet aux influences auxquelles elles sont exposées pendant la fabrication. Les résultats de ces travaux ont été appliqués dans les nouveaux procédés de séparation et de saturation.

Des phénomènes observés plusieurs fois dans le procédé d'extraction du jus au moyen de la diffusion, et y ayant occasionné souvent des perturbations considérables, ont rendu néces-

---

(1) Margueritte. *Sucrerie indigène*, t. VIII, p. 71; *Zeitschrift*, 1873, p. 915; *Journal des fabricants de sucre*, t. XIV, n° 35; *Zeitschrift*, 1874, p. 168 et 424.

(2) Behr. *Zeitschrift*, 1874, p. 778.

(3) Scheibler. *Zeitschrift*, 1866, p. 225.

(4) Scheibler. *Zeitschrift*, 1869; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 296.

(5) Scheibler. *Zeitschrift*, 1866, p. 229 et 553; 1869, p. 549; 1870, p. 20 et 208; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 292; t. III, p. 155.

(6) Scheibler. *Zeitschrift*, 1868, p. 159 et 294; 1873, p. 288; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 58 et 108; t. VI, p. 612.

(7) Reichardt. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 807; *Zeitschrift*, 1875, p. 803.

(8) Scheibler. *Zeitschrift*, 1874, p. 309.

(9) Sostmann. *Zeitschrift*, 1867, p. 56.

saire l'étude de la nature et des propriétés des gaz qui se dégagent des betteraves (principalement l'acide carbonique). Cette étude a été faite par Bodenbender (1) et par Heintz (2); elle a expliqué d'une manière satisfaisante les phénomènes susdits.

Quant aux autres corps désignés dans le tableau précédent par l'expression de *non-sucre*, on les a trouvés dès le début, et, dès la même époque, on a reconnu la manière dont ils se comportent pendant l'élaboration du jus de betterave. Aussi les passerons-nous sous silence. Il paraît, au contraire, opportun de mentionner brièvement ici les méthodes de dosage de ces matières, aussi bien que du sucre, dans le jus de betterave et dans les produits de la fabrication.

Persuadé que l'on ne peut fabriquer d'une manière régulière et précise qu'à la condition de connaître exactement, à toutes les phases de l'opération, la quantité et la composition des produits, l'auteur a fait beaucoup d'efforts pour rendre les méthodes de recherche aussi simples, aussi certaines et aussi exactes que possible, afin de faciliter l'application à la pratique. Pour le dosage du sucre, c'est-à-dire de l'élément le plus essentiel des produits de la fabrication, il ne s'est pas borné à perfectionner le polarimètre et à améliorer les méthodes de polarisation, mais il s'est préoccupé de rechercher et d'éviter les causes d'erreur; il a publié, dans de nombreux Mémoires les résultats de ses travaux. Il ne peut qu'y renvoyer brièvement ici, en citant les études dues à d'autres chimistes.

L'auteur a décrit un instrument perfectionné de polarisation (3), qui depuis s'est très-répandu. On a, en outre, proposé beaucoup d'autres instruments pour la détermination du pouvoir rotatoire des liquides. Celui que Wild (4) a construit et qui est désigné sous le nom de *polaristrobomètre*, est le seul qui ait été favorablement accueilli.

L'auteur (5) a, en outre, étudié les causes d'erreur les plus importantes qui se présentent dans le dosage optique du sucre, et il a fait connaître les moyens de les éviter. Il a surtout insisté sur les erreurs qui proviennent des méthodes de recherches et des instruments, sur celles également qui tiennent à des phénomènes subjectifs. Il a, en outre, appelé l'attention sur les erreurs qui peuvent être produites par les verres servant à fermer les tubes d'observation (6) et celle qui peut occasionner l'emploi du charbon d'os pour la clarification des solutions (7). Il a décrit un procédé permettant d'opérer des dosages exacts, même avec des instruments de polarisation défectueux (8), et il a fait diverses autres communications relatives au procédé de dosage par polarisation. On doit se borner ici à les signaler (9) en même que les travaux d'autres chimistes.

Les méthodes spéciales d'examen des diférents produits et déchets de la fabrication seront examinées quand il sera question de ces produits; cependant, il nous semble qu'il y a lieu de citer encore ici une méthode qui a été trouvée par l'auteur (10), se proposant de résoudre une question mise au concours par l'Association des fabricants de sucre allemands. Elle est relative au dosage du sucre cristallisable réellement contenu dans les différents sucres bruts, à côté du sucre s'y trouvant en même temps sous forme de mélasse. Elle fournit le moyen de le séparer.

---

(1) Bodenbender. *Zeitschrift*, 1873, p. 10.

(2) Heintz. *Zeitschrift*, 1873, p. 196; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 670.

(3) Scheibler. *Zeitschrift*, 1870, p. 609.

(4) Wild. *Ueber ein neues Polaristrobometer*. Berne, 1865, chez Haller.

(5) Scheibler. *Zeitschrift*, 1867, p. 210.

(6) Scheibler. *Zeitschrift*, 1869, p. 50.

(7) Scheibler. *Zeitschrift*, 1870, p. 218.

(8) Scheibler. *Zeitschrift*, 1870, p. 212; 1871, p. 318.

(9) Scheibler. *Zeitschrift*, 1866, p. 32; 1869, p. 820; 1870, p. 223. — Voir aussi Gill. *Zeitschrift*, 1871, p. 257. — Mategzeck. *Zeitschrift*, 1875, p. 873.

(10) Scheibler. *Zeitschrift*, 1872, p. 297, 843 et 931; 1873, p. 304; 1874, p. 214; 1875, p. 446. Bodenbender. *Zeitschrift*, 1872, p. 398 et 762; 1875, p. 442. — Kohlrausch. *Zeitschrift*, 1872, p. 748 et 752. — Lotman. *Zeitschrift*, 1873, p. 226; 1874, p. 221. — Feltz. *Zeitschrift*, 1873, p. 278. — Bodenbender et Eissfeldt. 1875.

Nous allons maintenant décrire les méthodes de préparation du sucre.

Quel que soit le traitement ultérieur, il faut toujours commencer par séparer aussi complétement que possible le jus des betteraves. L'extraction du jus s'opérait déjà autrefois de diverses manières. Les procédés connus ont été depuis perfectionnés, et même, au cours des dix dernières années, on a vu apparaître deux systèmes nouveaux qui ont été reçus avec grande faveur; l'un (fait singulier) presque exclusivement en Autriche et en Allemagne, l'autre en Belgique et en France. Le premier est celui de la diffusion; le second, celui de la conduite souterraine du jus. Avant de parler de ces nouveautés capitales, nous mentionnerons des perfectionnements qui ont été apportés aux autres méthodes d'extraction du jus.

Procédé de pression. — Les betteraves lavées (et, en Allemagne, débarrassées des têtes vertes) sont d'abord transformées par la râpe en une pulpe très-fine. Nous pouvons passer sous silence les divers perfectionnements mécaniques que les râpes ont reçus. La râpe de Champonnois (1) est la seule qui présente des dispositions mécaniques particulières; elle travaille dans quelques fabriques françaises, mais elle n'est pas encore parvenue à remplacer l'ancienne construction.

On a, dans les dernières années, augmenté notablement la quantité d'eau que l'on dirige sur les betteraves en contact avec la râpe. On a ainsi augmenté le rendement, mais cette augentation n'est pas directement proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée. On favorise l'action de l'eau au moyen d'agitateurs. On se sert aussi d'eau et de jus dilués tels que le fournit le procédé de la double presse ou d'eau légèrement sucrée, provenant des opérations.

On n'a pas apporté de perfectionnements fondamentaux aux presses hydrauliques qui servent à extraire le jus de la pulpe, mais on a perfectionné les dispositions mécaniques de manière à diminuer la main-d'œuvre et à éviter les pertes de jus. Ces perfectionnements ont été adoptés dans beaucoup de fabriques. C'est la même tendance qui a fait construire les presses à rouleaux ou presses à marche continue. On en a construit particulièrement en France, en si grand nombre, qu'il serait impossible d'examiner les particularités, les avantages et les inconvénients des divers systèmes.

On peut distinguer essentiellement deux presses à rouleaux. Les unes fonctionnent avec drap et les autres sans drap.

Du premier genre sont la presse Champonnois, la presse Lebée, la presse Colette et un grand nombre d'autres; du second, la presse Poizot, qui a été récemment très-perfectionnée. Les premières compriment la pulpe entre des rouleaux creux, à surface tamisante; elles ne se distinguent les unes des autres que par la nature de cette surface.

La presse de Poizot, au contraire, contient un drap sans fin, qui conduit la pulpe entre une série de rouleaux pleins et la compriment sous une pression croissante. Ces rouleaux sont recouverts de caoutchouc et produisent, par conséquent, une pression de quelque durée; la pression s'effectue, chaque fois, sur une certaine étendue, grâce au caoutchouc qui revêt le cylindre. C'est pourquoi la presse de Poizot paraît posséder de grands avantages sur les presses d'autres systèmes, mais elle a le grand défaut de nécessiter l'emploi d'un drap. Ce dernier, du reste, permet d'obtenir un jus bien meilleur et plus pur. La disposition actuelle des presses à cylindres est issue d'une longue série d'essais qui durent encore presque sans interruption. On n'est pas encore en mesure de donner à l'une ou à l'autre de ces presses une préférence absolue, et l'époque où l'on possédera une presse incontestablement supérieure ne paraît pas encore être très-rapprochée.

Procédé de macération, procédé d'essorage. — Ces deux méthodes n'ont reçu, dans ces derniers temps, que peu de perfectionnement. Seul fait notable, la première exigeant, comme condition indispensable, que le jus soit exempt de tout élément fibreux, on prépare une pulpe plus fine, et, partant, on obtient plus de jus. Le procédé de macération (de Schützenbach)

(1) Champonnois. *Zeitschrift*, 1867, p. 271.

est très-répandu dans quelques contrées, et il a beaucoup d'avantages ; le procédé d'essorage perd de plus en plus de partisans.

L'enlèvement des fibres fines du jus de betterave s'effectue dans l'industrie, depuis que l'auteur a prouvé que les fibres, lors du traitement du jus par la chaux, abandonnent à ce jus des quantités considérables de gomme de betterave (autrefois appelée *acide métapectique*). On a reconnu que l'enlèvement des fibres était excessivement utile dans le procédé de pression, qu'il était indispensable avec l'emploi des rouleaux, car ces derniers fournissent un jus contenant des quantités considérables de pulpe.

On a recours à diverses dispositions pour débarrasser le jus de ces fibres. Toutes sont fondées sur l'emploi de cribles combinés avec des agencements qui en nettoient la surface ; mais elles ne répondent pas à l'objet que l'on a en vue, car les trous les plus fins ne tardent pas à se boucher. L'appareil à défibrer constitue une partie très-importante de presses à double rouleau fabriquées en France. Un grand nombre de presses à rouleau ne doivent-elles pas être complétement proscrites, à cause des débris entraînés ? On n'est pas encore fixé à cet égard.

Le nouveau système, qui a produit en France une révolution semblable à celle que le système de la diffusion a produite chez nous, est maintenant adopté dans toutes les grandes fabriques récemment construites dans ces pays : c'est celui du *transport souterrain du jus* ou des *fabriques centrales*. Il est dû à Linard, et il n'est basé, jusqu'à présent, que sur l'extraction du jus par la presse. C'est à 1867 (1) que remonte la première mention trouvée par nous de ce système si important pour les pays cités plus haut. La première fabrique de ce genre était à Montcornet (département de l'Aisne) ; elle était reliée à une râperie située à 82 kilomètres de la fabrique principale, et envoyant son jus à celle-ci, par un tube de fer souterrain, au moyen d'une pompe foulante. Ce système a été accueilli avec une faveur de plus en plus marquée, à tel point que les conduites souterraines existant actuellement en France représentent une longueur totale de plus de 1000 kilomètres. Au commencement de la campagne 1872-73, il y avait déjà 81 râperies, c'est-à-dire 81 stations expédiant le jus à 34 stations principales, et l'on enfouit actuellement encore 350 kilomètres de tubes. On peut citer la fabrique de Cambrai comme fournissant un des exemples les plus remarquables de l'application de ce système. Le réseau tubulaire de cette fabrique a 150 kilomètres. Le jus provient de 20 râperies et est conduit à la fabrique principale. Quand tout est em marche, on doit opérer sur 250 millions de kilogrammes de betteraves. Le jus arrive tel quel à la fabrique principale où a lieu l'élaboration du sucre. Les râperies sont toutes construites sur le même modèle ; elles contiennent un magasin à betteraves, une balance, un lavoir avec élévateur, une table avec presses préparatoires et presses principales, des pompes à jus et des pompes à eau, plus une machine à vapeur avec une chaudière.

Le *procédé de diffusion* n'a pas encore pénétré en France ni en Belgique. Il a été depuis quelques années adopté en Allemagne et en Autriche avec une faveur inouie. Il a produit dans le travail une modification telle qu'aucun procédé n'en avait pas encore produit de semblable. Jamais, non plus, un aussi grand nombre de fabriques n'avaient adopté une méthode nouvelle. Ce procédé est issu de l'ancien mode de lessivage des tranches de betterave fraîches auquel on donnait le nom de *macération verte* (*grü ne maceration*). C'est en 1865 que le fabricant Robert, de Seelowitz, près de Brünn, a fait connaître ce procédé. Beaucoup d'autres personnes ont, depuis cette époque, écrit sur ce sujet, et le procédé lui-même a subi des modifications notables. Les appareils ont été tellement perfectionnés qu'ils ne laissent presque plus rien à désirer.

Les betteraves sont découpées en tranches, introduites dans des cylindres de fer de 25 ou 50 centner ; ces cylindres sont fermés et munis des conduites nécessaires. C'est dans ces récipients que les tranches sont soumises à la diffusion, c'est-à-dire à l'épuisement par échange des jus de diverses densités en plusieurs périodes et pendant un temps suffisant. A cet effet, on remplace, après chaque période écoulée, les jus obtenus par d'autres jus de densité de

(1) *Journal des fabricants de sucre*, t. VIII, n° 32 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVII, p. 141 ; *Zeitschrift*, 1868, p. 198 et 265 ; 1870, p. 191 et 665 ; 1874, p. 849.

plus en plus faible que celle du jus resté dans les cellules, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'épuisement des tranches soit parvenu au degré convenable. L'auteur a donné une exposition populaire du mode opératoire (1).

Dans les premières périodes, on chauffe les tranches de manière à provoquer la sortie du jus sans altérer la constitution de celui-ci. Lorsque le degré convenable de température est atteint, le reste de la diffusion s'opère à une température décroissante, et enfin à froid.

On effectue dans des chaudières spéciales le chauffage du jus, chauffage au moyen duquel on transmet aux tranches des températures plus élevées que la leur. C'est de la partie postérieure des séries de cylindres, désignées sous le nom de *batteries de diffusion*, que le jus est refoulé dans ces récipients par pression d'eau ou d'air agissant sur le dernier cylindre de la série.

On règle la température du jus échauffeur de manière à porter de 50 à 60 degrés environ les tranches fraîches qui se trouvent dans la partie antérieure de la batterie et qui seront soumises à l'action de ce jus.

Au-dessous de la série de cylindres ou batterie qui contient 8-12 cylindres, dont 7-10 sont en activité, tandis que les autres sont vidés et remplis à nouveau, se trouve, à une hauteur de 6-10 mètres, le réservoir de l'eau de pressions fraîche, tandis que les chaudières sont, en général, placées latéralement à 1 mètre ou 2 au-dessus de la batterie. La proportion entre la capacité des cylindres et les tranches qui y sont introduites, ou, ce qui revient au même, entre les tranches contenues dans un cylindre avec le jus qu'elles contiennent d'une part et le jus qui en est exprimé, la conduite de la température dans tous les cylindres, et le temps pendant lequel les tranches y séjournent pour y être exposées à l'action des jus qui se diluent de plus en plus : telles sont les principales conditions qui déterminent la valeur et la quantité du jus obtenu.

Comme la marche et les détails de la diffusion ne peuvent être exposés clairement qu'avec l'aide de détails, nous renonçons à la décrire ici d'une façon complète.

Parmi les modifications mécaniques de l'appareil de diffusion, nous ne mentionnerons ici que la réunion, effectuée par Robert, de tous les récipients en un seul. De là est né ce *corps unique* (*einkœrper*), ingénieusement disposé, cylindre muni de parties mobiles, qui permet un travail ininterrompu. Dans certaines circonstances, cette disposition a incontestablement une valeur pratique, bien qu'elle soit plus compliquée que les cylindres de diffusion ordinaire, plus nombreux, il est vrai, et qu'elle ne permette pas d'extraire le jus des tranches aussi complétement qu'on peut le faire dans une batterie. La haute pression d'eau, nécessaire autrefois dans la diffusion, avait été diminuée considérablement par l'emploi de l'air comprimé pendant la décompression du contenu du dernier cylindre. Avec le corps unique, elle est inévitablement restée. Aussi l'appareil ne s'est-il pas répandu. Il fonctionne cependant à Seelowitz, et il pourrait rendre des services à des petites fabriques et à des distilleries de betterave. L'opération terminée, il reste dans les cylindres de la batterie de diffusion des tranches dont le jus est remplacé par de l'eau (ou par du jus très-dilué). La quantité de sucre qu'elles contiennent est, en moyenne, de quelques dizièmes du poids des tranches. Aucun procédé ne permet d'atteindre avec plus de précision la limite posée à l'extraction ; mais dans aucun il n'est aussi nécessaire de déterminer exactement, à plusieurs reprises, la quantité de sucre contenue dans les résidus. Les tranches épuisées ont une grande valeur pour la nourriture du bétail ; parmi les nombreuses analyses qui ont été faites, nous nous bornerons à mentionner ici les résultats des nouvelles recherches sur les matières contenues dans les tranches et sur les modifications qu'elles éprouvent pendant la conservation. Elles ont été publiées par Mærcher (2). L'auteur a donné une méthode exacte qui est généralement employée pour le dosage du sucre dans les tranches (3).

Dès les débuts du procédé de diffusion, on s'est efforcé de ramener par compression, à un faible volume et à un faible poids, les résidus qui sont si imbibés d'eau, afin de faciliter

(1) Scheibler. *Zeitschrift*, 1866, p. 231.

(2) Mærcker. *Journal für Landwirthschaft*, 1871, fasc. 3 ; *Zeitschrift*, 1871, p. 621.

(3) Scheibler. *Zeitschrift*, 1869, p. 831.

le transport. Après beaucoup d'essais, Schœttler a inventé une presse qui a été très-bien accueillie, car elle répondait en partie aux exigences formulées. Cependant, elle a été, dans ces derniers temps, complétement remplacée par la presse de Klusemann, qui exécute parfaitement le travail. Elle comprime les tranches à travers un espace qui va se rétrécissant, et qui est muni latéralement d'une paroi par laquelle le jus s'écoule. Le travail est ininterrompu. On peut, selon la position de la presse, réduire les tranches à la moitié de leur poids, à un peu plus ou un peu moins.

Citons encore le procédé de Walkhoff, qui a été décrit par Bobrinsky (1). Nous ne le décrirons pas en détail parce qu'il n'a été appliqué presque uniquement qu'en Pologne en en Russie, tandis qu'en Allemagne le procédé de diffusion restait en vigueur.

Pour apprécier les rendements obtenus par les divers procédés, il est nécessaire de doser exactement le sucre du jus et celui des betteraves. Le procédé le plus certain consiste dans des analyses fréquentes des résidus. On détermine ainsi la perte subie dans l'extraction du jus. On subit encore, au cours de la fabrication, d'autres pertes de jus ou de sucre. Elles finissent, en s'accumulant, par représenter une partie importante du sucre introduit dans la fabrique sous forme de betterave. Eviter autant que possible cette perte est la tendance naturelle de chaque fabricant, et pour cela il faut connaître exactement les diverses causes auxquelles elles sont dues.

Divers chimistes ont, de tout temps, signalé ces pertes, et déjà Frank (2), en 1861, a exécuté un travail considérable, exposant les diverses modifications que la quantité de jus primitive subit aux diverses phases de la fabrication, et partant, par différence, les pertes de jus subies. Stammer (3) et, après lui, Teirich (4) se sont imposé la tâche de poursuivre les pertes. par le menu, au moyen de dosages directs. Depuis, ce genre de recherches a été très-pratiqué; et, dans tous les travaux sur la fabrication, on leur consacre une rubrique spéciale (5). On a érigé des méthodes complétement nouvelles, on a perfectionné les anciennes. Les chimistes susnommés, l'auteur et d'autres se sont efforcés de les dégager des causes d'erreur qui les affectaient, et d'interpréter exactement les résultats trop bas auxquels conduisent les nombres fournis par l'analyse. Mentionnons-le ici, bien que nombre de ces méthodes se rapportent à des parties de la fabrication dont nous n'avons pas encore parlé.

La purification du jus de betterave, telle qu'elle est usitée dans la fabrication, se divise en deux parties principales :

I. — Le traitement par la chaux et l'acide carbonique, ou la *diféralion* et la *saturation.*

II. — Le traitement par le charbon d'os, ou la filtration.

On a, à la vérité, proposé à maintes reprises d'autres procédés pour atteindre le but — séparer, autant que possible, le *non-sucre* accompagnant le sucre dans le jus. Ces procédés ont été employés sur une échelle plus ou moins grande, mais, pour divers motifs, ils ne se sont pas généralisés dans la pratique.

La défération et la saturation étaient généralement autrefois et sont encore, dans beaucoup de fabriques, des opérations séparées; mais nous n'avons guère à parler de l'ancien mode opératoire. On a, au cours des dernières années, introduit dans les fabriques des procédés nouveaux qui réunissent, dans une seule opération, la défération et la saturation. La mise en œuvre et l'utilisation des précipités boueux obtenus dans l'ancien procédé ou dans le nouveau, et les méthodes employées dans ce travail, seront examinés lorsque nous aurons parlé de ces divers systèmes.

---

(1) Bobrinsky. *Zeitschrift*, 1864, p. 521.

(2) Frank. *Zeitschrift d. Ver. deutscher Ingenieure*, t. VI, 1er et 2e fascicule.

(3) Stammer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 221 ; *Zeitschrift*, 1863, p. 104.

(4) Teirich. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXI, p. 300.

(5) Pour le précipité formé dans la carbonatation, voir *Zeitschrift*, 1865, p. 233 et 283; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 324 ; *Zeitschrift*, 1868, p. 283 ; 1869, p. 148. — Pour la filtration, voir *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 147; *Zeitschrift*, 1872, p. 175. — Pour l'extraction du jus, *Zeitschrift*, 1867, p. 69 ; 1868, p. 540 ; 1869, p. 84 et 461 ; 1870, p. 301 ; 1872, p. 177.

Dans l'ancienne méthode de défécation, le jus est porté à une température déterminée. On y ajoute une quantité de jus variable entre $^1/_2$ et 1 pour 100, de telle sorte que les précipités dus à l'addition de chaux forment au-dessus du jus un épais chapeau, au-dessous duquel se trouve le jus clair que l'on peut décanter au moyen d'un siphon. Plus on emploie de la chaux, et plus est complète la séparation des impuretés, la défécation. On comprime le précipité pour extraire le jus qu'il peut retenir. Dans le jus clarifié, on sature la chaux par l'acide carbonique. Ce procédé est employé avec peu de modifications, surtout dans les fabriques usant d'autres procédés que celui de la diffusion. On a complété et perfectionné seulement les dispositions mécaniques, surtout celles qui sont destinées à la préparation du lait de chaux. Nous laissons de côté pour le moment la formation du précipité.

Les nouveaux procédés pour l'emploi de la chaux et de l'acide carbonique peuvent se diviser en méthode de la *double saturation* et en méthode de la *saturation trouble*. La première a été inventée par Périer-Possoz (1). Elle consiste principalement à diviser en plusieurs parties l'addition de chaux et la saturation par l'acide carbonique. L'avantage promis par ce procédé était de permettre l'emploi d'une plus grande quantité de chaux, et de purifier ainsi beaucoup plus complétement les jus. L'avantage de cette méthode, sur l'ancienne plus simple, c'est de décolorer le jus plus complétement. On espérait diminuer la filtration proportionnellement; mais à la décoloration ne correspondait pas une plus grande pureté, et, par conséquent, on ne pouvait pas réduire la filtration sans nuire à la pureté du jus. Le principal mérite de ce système, c'est d'avoir été le point de départ de beaucoup d'autres systèmes et d'avoir fourni l'occasion d'étudier de plus près la défécation et la saturation. Sous une forme modifiée, je veux dire en combinaison avec le procédé suivant, cette méthode est actuellement usitée en France, tandis que la méthode primitive a été presque oubliée.

Ce qui distingue de la manière la plus caractéristique le second procédé, celui dont nous allons maintenant parler et qui est connu sous le nom de *procédé de Jelinek*, c'est la réunion de la défécation et de la saturation en un seul travail, ainsi que l'emploi d'une basse température pour la défécation. Il faut rappeler à ce propos qu'autrefois déjà les jus que l'on extrayait par macération chaude des betteraves desséchées étaient déféqués et saturés de la même manière.

Voici comment on conduit le travail : on chauffe le jus, on y ajoute une grande quantité de chaux (jusqu'à 5 pour 100) pendant qu'on le traite par l'acide carbonique et qu'on le chauffe à une température qui reste au-dessous du point d'ébullition. L'emploi de si grandes quantités de chaux se heurtait autrefois à la difficulté de travailler les précipités ainsi obtenus. Les filtres-presses ont supprimé cette difficulté et rendu possible la défécation avec de plus grandes quantités de chaux qu'auparavant. Ce mode de défécation s'est très-répandu, surtout parce qu'il possède de grands avantages pratiques sur l'ancien système. On peut le résumer en disant qu'il permet d'employer autant de chaux que l'on veut, quelle que soit, du reste, la nature du jus. Ces avantages s'appliquent particulièrement aux jus obtenus par le procédé de diffusion, car il n'est guère possible de trouver une méthode qui permette de les élaborer avec autant de facilité, de certitude et de régularité. En effet, on ne peut traiter ces jus par l'ancien système, plus simple, qu'en employant des quantités de chaux relativement trop petites. En outre, l'ancienne défécation exige une grande attention. La proportion de chaux doit varier selon la nature du jus, tandis que la saturation trouble permet d'employer toujours la même forte dose de chaux qui a été reconnue convenable une première fois.

Les modifications que nous venons de mentionner et qui ont été successivement apportées au traitement du jus par la chaux et par l'acide carbonique, ont donné lieu à un grand nombre de recherches sur l'effet que produit la défécation selon les quantités de chaux employées (2) et selon les méthodes (3). Il était important d'étudier la manière dont la matière colorante

---

(1) Périer-Possoz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLVIII, p. 145; t. CLXIV, p. 388; *Chem. Centralbl.*, 1862, p. 511.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVI, p. 433.

(3) *Zeitschrift*, 1869, p. 39.

de la betterave et la gomme se comportent en présence de la chaux. Sostmann (1) a découvert des faits très-importants à cet égard. La pratique en a tiré grand parti. Il fallait aussi étudier attentivement l'action que la chaux et les alcalis pouvaient exercer sur le sucre lui-même, afin d'éviter des pertes possibles (2). Le résultat le plus important de ces travaux, c'est que, pour opérer une bonne défécation, il faut faire bouillir le jus pendant quelque temps, à un moment quelconque, avec un excès de chaux. Aussi a-t-on généralement recours à cette ébullition. De la combinaison de celle-ci avec la saturation multiple et avec la saturation trouble sont issues des méthodes qui diffèrent entre elles, et quelques-unes considérablement, par la succession de ces travaux et par les détails de leur exécution.

On le voit, l'acide carbonique d'une part, et la défécation trouble de l'autre, jouent, dans ces travaux, un bien plus grand rôle qu'auparavant. Il n'est pas rare que l'on emploie des quantités de chaux très-considérables, et que l'on produise des précipités hors de toute comparaison avec les anciens.

Pour préparer l'acide carbonique, on ne se sert de l'ancien fourneau de Kindler, plus ou moins modifié, que là où l'on a conservé l'ancienne défécation et la saturation séparée. Ailleurs, on trouve, ou des fourneaux disposés spécialement pour brûler de grandes quantités de charbon, ou — et c'est le cas le plus fréquent — des fours à chaux dans lesquels l'acide carbonique est produit en partie par la combustion des charbons employés au chauffage, et en partie par la calcination de la pierre à chaux, sous l'influence d'un fort courant d'air.

Pour séparer le précipité qui se produit quand on ajoute la chaux et celui qui se forme pendant qu'on la sature, on versait autrefois la matière sur des filtres (des sacs, par exemple), et l'on extrayait, par l'action lente de la presse, le jus qui restait dans la masse. Ce travail était très-pénible et très-coûteux; il était presque inexécutable en grand. Depuis l'introduction du nouveau procédé de défécation, il a été remplacé par celui des filtres-presses, qui seraient mieux appelés *filtres à compartiments*.

Les filtres-presses sont déjà connus depuis longtemps dans d'autres industries. Needham, par exemple, en a fait breveter l'emploi en Angleterre, dès 1828, pour extraire l'eau de la masse de la porcelaine. L'origine des filtres-presses actuellement employés dans les fabriques de sucre a été un appareil perfectionné pour la compression de l'argile, exposé à Londres en 1862. Bientôt après, Daneck en construisit un spécialement pour comprimer les produits de la défécation. Ce filtre-presse fut favorablement accueilli, et reçut bientôt des modifications et des perfectionnements nombreux. Il faut citer notamment, à côté du nom de Daneck, les noms de Riedel, de Trinks et de Dehne (3). Il est difficile de donner, sans le secours du dessin, une idée de la disposition des filtres-presses. Aussi devons-nous renoncer à en parler davantage.

On ne tarda pas à constater que les précipités volumineux produits par le nouveau procédé donnaient lieu à des pertes sensibles de jus restant dans ces précipités, et l'on se préoccupa de récupérer une partie de ce jus. On a cherché à y parvenir, soit en épuisant le précipité dans les filtres-presses eux-mêmes, soit en soumettant ce dernier à un traitement ultérieur.

Stammer (4), notamment, lorsque les filtres-presses furent devenus d'un usage général, a fait des recherches et des propositions dans ce sens, et il a commencé à éviter ces pertes. Bodenbender (5) a essayé avec succès un procédé consistant à épuiser systématiquement le précipité désagrégé, et qui a été appliqué dans de nombreuses fabriques.

Beaucoup de chimistes ont exécuté des recherches sur la composition du précipité obtenu par les divers procédés, sur la perte de sucre occasionnée par le jus qu'il retient, et sur la

---

(1) Sostmann. *Zeitschrift*, 1867, p. 56.

(2) Sostmann. *Zeitschrift*, 1865, p. 82; 1872, p. 173.

(3) Pour la part prise à ce développement par les divers constructeurs de machines, voir *Zeitschrift*, 1864, p. 642.

(4) Stammer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 334; *Zeitschrift*, 1867, p. 450 et 651; 1868, p. 283.

(5) Bodenbender. *Zeitschrift*, 1869, p. 148; 1873, p. 14.

valeur de ce précipité. On a fait aussi nombre de travaux pour déterminer la proportion des matières étrangères qu'il contient, c'est-à-dire pour déterminer l'effet épurateur de la défécation et de la carbonatation. Stammer (1) a eu recours directement à l'analyse de ce magma, tandis qu'auparavant on s'était contenté d'analyser le jus avant et après. Ce résidu est particulièrement intéressant, au point de vue agricole, parce qu'il permet de restituer au sol la magnésie et l'acide phosphorique enlevés par la betterave. Indépendamment de la chaux et de l'acide carbonique, on a proposé tour à tour nombre d'autres substances, soit pour remplacer totalement les premières, soit pour en compléter l'effet; mais l'industrie ne s'est guère préoccupée de ces divers produits, et ne leur a pas accordé droit de cité. Il suffit donc de les nommer. Ce sont :

Les sels d'alumine de l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide silicique, l'hydrate de sesquioxyde de fer, l'acide sulfureux et le sulfite de calcium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le sulfate de magnésium, le carbonate d'ammonium, les acides gras, l'acide hydrofluosilicique, l'acide phosphorique, le phosphate acide de calcium, etc. De toutes ces matières, l'acide phosphorique seul paraît appelé à exercer une influence durable sur la fabrication, depuis que l'auteur décrit minutieusement son action et ses avantages, ainsi que ses préparations en grand.

On effectue encore aujourd'hui comme autrefois la seconde partie de la purification du jus, c'est-à-dire la filtration sur le charbon d'os. On a, au contraire, notablement perfectionné la *révivification* du noir animal, c'est-à-dire le traitement qui a pour objet de rendre à ce noir ses propriétés épuratives. La filtration des jus sur le charbon d'os est une des parties les plus coûteuses de la fabrication du sucre. Il est donc tout naturel que l'on se soit constamment préoccupé de réduire cette opération ou de la remplacer par une autre. Il faut observer que la filtration se divise en deux périodes : on filtre d'abord le jus déféqué et carbonaté, et on en prépare du sucre brut; on dissout ensuite ce sucre, soit dans l'eau, soit dans du jus filtré, et l'on en prépare du sucre blanc en pain, après avoir encore une fois filtré la solution avec grand soin.

Cette seconde période peut être considérée comme spéciale à la raffinerie. Elle a particulièrement pour objet la décoloration. Elle est restée en dehors des efforts des innovateurs, la production de sucre blanc et pur étant impossible sans l'emploi d'une forte dose de noir animal. D'autre part, on a souvent regardé cette décoloration comme le but principal de la première filtration, celle du jus avec lequel on prépare le sucre brut, et on a cherché à remplacer le noir par les nombreux agents qui peuvent décolorer le jus. Mais la décoloration n'est que le résultat visible, elle est loin d'être le résultat le plus important de la filtration du jus. Cette filtration, convenablement combinée avec le travail à la chaux, a pour objet d'éliminer, parmi les substances étrangères au sucre, d'autres matières encore que les matières colorantes. Les nouvelles méthodes, en permettant d'obtenir, grâce à l'emploi de fortes quantités de chaux, des jus presque incolores, ont conduit à employer le noir animal en moindre proportion. Aussi est-il arrivé que l'on a obtenu des produits moins purs, quand on a suivi cette voie trop loin. C'est ce qui est arrivé particulièrement en France et partiellement en Belgique, en général dans les pays où l'on a adopté le mode de travail français, tandis qu'en Allemagne on a reconnu que l'action purificatrice du noir était plus importante que son action décolorante, et qu'on y a continué à faire usage de ce produit sur une plus grande échelle. Comme on l'a déjà dit, la seconde période de la filtration n'est pas abrégée par ces procédés. Tout ce que l'on peut dire, au contraire, c'est que les matières premières moins purifiées doivent présenter plus de difficultés au raffinage. En Allemagne, ces deux branches de la fabrication se confondent souvent; on prépare au moyen du jus, en usant de diverses méthodes, du sucre de consommation, et l'on ne prépare pas de sucre brut comme article de vente spécial. Aussi, la première purification y est-elle plus importante que la simple décoloration. Les intérêts de la raffinerie et de la fabrication du sucre brut, se touchant de plus près, ont contribué à ce résultat que la séparation des mêmes intérêts a entravé ailleurs.

---

(1) Stammer. *Zeitschrift*, 1872, p. 728.

De là vient que l'on peut maintenant distinguer, dans la fabrication du sucre, deux modes de travail qui, à la vérité, se confondent souvent par leurs modifications, mais que la plupart des fabriques accusent d'une manière assez nette. Ni l'un ni l'autre de ces procédés n'est la raffinerie. L'un d'eux peut être appelé le procédé français, l'autre le procédé allemand. Dans le premier, la purification du jus consiste principalement dans le traitement par la chaux, et l'on emploie des quantités relativement assez considérables de cette base; on ne se sert, au contraire, que de quantités assez faibles de noir animal. Dans le second, on considère la filtration comme l'opération principale, et l'on n'emploie que de faibles quantités de chaux, mais on use d'aussi grandes quantités de noir animal qu'il est possible, c'est-à-dire qu'on a recours à un grand nombre de filtres.

Il n'est nullement douteux que cette manière de travailler ne fournisse les meilleurs jus; mais il serait encore plus difficile de décider laquelle de ces méthodes est la plus avantageuse pour la fabrication du sucre brut.

Rahe (1), Anthon (2), Kunze et Reichardt (3), Bodenbender (4), Kohlrausch (5), Schwarz (6), ainsi que l'auteur (7) se sont occupés du mode d'action du charbon d'os en général.

Stammer (8), qui a déterminé directement (9) la quantité de non-sucre absorbé par les filtres, a étudié aussi divers procédés pour en extraire le sucre.

Un travail de Wallace (10) a pour objet l'emploi du noir animal à un point de vue général, notamment dans la raffinerie.

On a fait de nombreuses analyses du noir animal. Il faut mentionner celles de H. Schulz (11), de Reichard (12) et de Walz (13). Stammer (14) a étudié ce noir dans un sens particulier, après avoir étudié (15) dans tous ses détails l'action de l'acide chlorhydrique. L'auteur (16) a étudié l'absorption du sucre par le noir animal, Sostmann (17) a déterminé le mode de dosage du sucre absorbé.

Dans l'analyse du noir animal aux diverses périodes du travail de la fabrique, le dosage de la chaux et la détermination du pouvoir décolorant sont importants au premier chef. On a proposé et recommandé nombre de méthodes pour le dosage de la chaux; cependant, celle que l'auteur (18) a indiquée est presque exclusivement en usage. Stammer (19) l'a essayée en comparaison avec d'autres méthodes.

On emploie divers instruments pour déterminer le pouvoir décolorant du noir animal : ainsi, par exemple, le colorimètre de Ventzke (20), de Dubosq (21), de Saleron (22), ainsi que celui de Stammer (23) dont on se sert aussi pour mesurer le degré de coloration de tous les

---

(1) Rahe. *Zeitschrift*, 1863, p. 88.
(2) Anthon. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIX, p. 72 et 137.
(3) Kunze et Reichardt. *Zeitschrift*, 1869, p. 772.
(4) Bodenbender. *Zeitschrift*, 1870, p. 22.
(5) Kohlrausch. *Zeitschrift der Œsterreichischen Zuckerfabrikanten*, t. Ier, p. 410.
(6) Schwarz. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 430; *Zeitschrift*, 1873, p. 42.
(7) Scheibler. *Zeitschrift*, 1872, p. 101.
(8) Stammer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 147.
(9) *Zeitschrift*, 1872, p. 914.
(10) Wallace. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 159; *Zeitschrift*, 1871, p. 349.
(11) Schulz. *Zeitschrift*, 1866, p. 707.
(12) Reichardt. *Zeitschrift*, 1869, p. 327.
(13) Walz. *The American Chemist*, 1871, p. 168; *Zeitschrift*, 1873, p. 767.
(14) Stammer. *Zeitschrift*, 1870, p. 332.
(15) Stammer. *Zeitschrift*, 1867, p. 676.
(16) Scheibler. *Zeitschrift*, 1870, p. 218.
(17) Sostmann. *Zeitschrift*, 1872, p. 175.
(18) Scheibler. *Zeitschrift*, 1859, p. 285; 1861, p. 525.
(19) Stammer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXV, p. 45 et 135.
(20) Ventzke. *Zeitschrift*, 1860, p. 381; 1861, p. 495.
(21) Duboscq. *Zeitschrift*, 1871, p. 89.
(22) Saleron. *Zeitschrift*, 1872, p. 414.
(23) Stammer. *Zeitschrift*, 1871, p. 586.

produits de fabrique. L'usage en est commode. Récemment aussi Vierodt (1) s'est occupé avec succès de cette détermination.

Lorsque le charbon d'os a épuisé son action dans les filtres, on en refoule le jus par l'eau, et l'on soumet le charbon d'os au travail de révivification, c'est-à-dire qu'on le rend propre à servir à nouveau.

L'ensemble des opérations est le même qu'autrefois ; mais les détails ont reçu des perfectionnements essentiels, de sorte que la révivification est plus efficace et plus rationnelle. Nous nous bornerons ici à donner quelques indications en renvoyant le lecteur à plusieurs des travaux dont nous avons déjà parlé, et à d'autres que nous indiquerons plus loin (2).

La fermentation sèche, fréquemment usitée autrefois, a été remplacée presque partout par la fermentation humide ; l'acidification par l'acide chlorhydrique est, en général, plus efficace et plus régulière, et l'on apporte à cette opération, ainsi qu'aux opérations suivantes, une attention poussée jusqu'à la minutie. Nous signalerons particulièrement le lavage et la calcination.

Pour le lavage, on se sert, dans la plupart des fabriques. de la machine de Klusemann, qui se substitue de plus en plus aux autres appareils. Stammer (3) est le premier qui ait recommandé et employé l'eau provenant de la condensation des vapeurs de jus. Eissfeld (4) a essentiellement perfectionné cette application en faisant suivre le lavage proprement dit d'une ébullition avec cette eau ammoniacale, et en construisant, à cet effet, un appareil spécial, très-répandu maintenant.

Souvent aussi on a eu recours, pour la révivificatlon du noir animal, au traitement par la lessive de soude, déjà usité autrefois pour l'enlèvement du sulfate de chaux. Bien que souvent on y fasse appel comme à un procédé auxiliaire, on ne s'en sert pas d'une façon générale.

Pour calciner le charbon lavé, passé à la vapeur et aussi sec que possible, on emploie, dans la plupart des fabriques allemandes, le fourneau de Schatten, perfectionné sous maints rapports. Cependant on n'a pas remédié radicalement à son principal défaut, l'éloignement défectueux des produits de la calcination. On a réussi, au contraire, à transformer l'enlèvement du noir calciné et refroidi en une opération ininterrompue, indépendante de la volonté des travailleurs et à la confier à un mécanisme. Il n'y a que deux de ces dispositions qui aient été adoptées dans beaucoup de fabriques : en Allemagne, les tubes refroidisseurs de Langen ; en France et en Belgique, le four de Nuelle. On emploie aussi, dans quelques fabriques anglaises; des fours mécaniques ou fours à cornues.

Le four de Langen (5) est celui qui répond le mieux à sa destination, car il verse le noir animal sans interruption et avec une faible vitesse que l'on peut régulariser.

Il faut encore citer, à cause de sa construction très-rationnelle, le four de Blaize (6), très-usité dans les fabriques françaises ; cependant il ne se vide pas automatiquement.

Après ces indications sur les progrès accomplis dans l'emploi et dans la révification du noir animal, nous allons passer à la dernière partie des travaux auxquels on soumet le jus de la betterave purifié, savoir la cuisson et l'élaboration du produit final.

Pour retirer le sucre de la solution clarifiée autant que possible, il faut surtout enlever l'eau ; il faut évaporer jusqu'au point de cristallisation. Cette opération se divise en deux périodes : évaporation et cuisson. L'évaporation, qui a lieu dans des appareils spéciaux, est

---

(1) Vierordt. *Anweisung zur Spectralcolorimetrie*. Berlin, 1873.

(2) Beanes. ANWENDUNG DES SALZSAUREN GAS : *Zeitschrift*, 1865, p. 361 ; UEBER BAUMANN'S AUSKOCHAPPARAT : *Œsterreichischer Marktbericht*, t. VII, p. n° 3. — Gordon. MECHANISCHE EINRICHTUNG BEI DER WIEDERBELEBUNG : *Zeitschrift*, 1869, p. 395 : *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCII, p. 161. — Hodek. UEBER GLUHUNG UND GÆHRUNG : *Zeitschrift*, 1871, p. 342 ; GLUHOFEN FUR CONTINUIRLICHEN BETRIEB : *Zeitschrift*, 1865, p. 291 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 140 et 215.

(3) Stammer. *Zeitschrift*, 1864, p. 634.

(4) Eissfeld. *Zeitschrift*, 1870, p. 663 ; *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVI, p. 405. — Bodenbender aussi a rendu compte du procédé. *Zeitschrift*, 1872, p. 233.

(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 459 (avec gravures).

(6) Blaize. *Zeitschrift*, 1864, p. 719.

précédée et suivie par une filtration ; la seconde soustraction d'eau s'effectue dans le vide; elle fournit le produit cristallin.

La fabrication peut se proposer trois buts différents :

1° Obtenir un produit moyen, le sucre brut;

2° Préparer, à l'aide de ce sucre brut, un sucre pur, une forme de pain, de fragments ou cristaux, et destiné à la consommation;

3° Préparer directement du sucre de consommation en pains, en morceaux ou en cristaux, sans produire du sucre brut comme objet de commerce.

A chacun de ces buts correspond un mode de fabrication différent; quand on vise le troisième but, on réunit les deux procédés opératoires usités dans les deux premiers cas.

La fabrication du sucre brut forme naturellement partout le travail principal, même quand on se propose de fabriquer le sucre de consommation. car il faut d'abord préparer du sucre brut que l'on soumet immédiatement à une élaboration ultérieure. En France, en Russie, en Belgique et en Autriche, presque tout le jus sert à la fabrication de sucre brut, destiné à la vente, et la raffinerie est une fabrication complétement séparée. En Allemagne, au contraire, la préparation directe du sucre raffiné a acquis une bien plus grande importance; elle fournit, il est vrai, un produit moins beau, mais économiquement plus avantageux.

Partout, du reste, les mêmes procédés opératoires sont usités. Nous pouvons, par conséquent, les examiner simultanément.

Pour l'évaporation, comme pour la cuisson, on emploie généralement des appareils fermés, et on produit le vide en pompant et en injectant de l'eau. Les chaudières ouvertes sont disparues de presque toutes les fabriques, et ne se trouvent plus que dans celles où l'on a conservé l'ancien outillage. Les appareils à évaporation, désignés sous le nom d'*appareils de Robert* ou *de Tischbein*, ont été, on le sait, introduits en Europe par Tischbein, en 1850, et n'ont pas tardé à pénétrer dans les fabriques. Ils ont subi, au cours du temps, de nombreuses modifications. mais le principe est resté le même. Ils se composaient primitivement de trois corps fermés; on s'est contenté plus tard, et, et en beaucoup d'endroits, on se contente actuellement de deux. En Allemagne, on les construit plutôt couchés que debout. L'appareil à cuire dans le vide, celui où tous les produits, quelle que soit leur nature, sont transformés en masse cristalline, a reçu aussi quelques perfectionnements.

On peut cuire de deux façons dans l'appareil à vide : ou bien évaporer les jus jusqu'à la consistance à laquelle la cristallisation se produit ensuite par refroidissement lent, ou bien déterminer la cristallisation dans l'appareil lui-même et en retirer une masse semi-pâteuse, semi-fluide déjà cristallisée. Cette dernière manière de cuire, la *cuite en grain*, exclusivement réservée pour la fabrication du sucre en pain et du sucre de consommation, s'est, dans ces derniers temps, étendue de plus en plus au sucre brut, et fournit les beaux sucres purs en en grains cristallisés, marchandise inconnue autrefois.

On a souvent essayé d'ajouter au jus des acides minéraux avant ou pendant la cuisson. Cette addition se pratique même dans quelques fabriques. Elle a pour objet de combattre la forte alcalinité que les solutions de sucre présentent avant la cuisson. Elle est motivée aussi par les recherches que l'auteur (1) a faites sur la propriété, que le *non-sucre* possède, de contribuer à la formation de la mélasse. Ces matières étrangères au sucre sont transformées ainsi en sels cristallisables qui ne produisent plus de mélasse.

L'acide sulfureux, déjà recommandé précédemment, l'a été récemment par Monnier (2). Seyferth (3) a ensuite conseillé de l'introduire dans la cuisson des jus; mais le procédé n'a pas donné les résultats attendus. Dans ces derniers temps, Margueritte (4) a employé l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, en vue de chasser les acides organiques pendant la cuis-

(1) Scheibler. *Zeitschrift*, 1869, p. 343.
(2) Monnier. *Journal des fabricants de sucre*, t. IX, n° 17.
(3) Seyferth. *Zeitschrift*, 1870, p. 235.
(4) Margueritte. *Zeitschrift*, 1873, p. 915.

son et de remplacer leurs sels incristallisables par les sels cristallisables des acides ajoutés. Felz (1) a prouvé, du reste, qu'à la basse température qui règne pendant la cuite dans l'intérieur de l'appareil où l'air est raréfié, l'inversion du sucre, dans ce procédé, est insignifiante. Quand, avec la masse cuite, on produit du sucre brut, on verse généralement cette masse dans de grandes formes (on opère toujours ainsi quand on se sert des bas produits), et, au bout de quelque temps, on la sépare, au moyen de la turbine, en sucre et en sirop. Fesca a rendu de grands services à la construction des turbines. Il les a faites plus commodes et plus durables.

Pour éliminer complétement le sirop qui adhère aux cristaux de sucre, on introduit du sirop pur, de l'eau ou de la vapeur sous la turbine. Ces substances traversent le sucre et le purifient. Depuis peu de temps, on a recours à cette opération pour extraire de certaines masses d'empli du sucre blanc, propre à la consommation. Parmi ces nouveaux procédés, il faut citer : 1° le *procédé russe*, qui opère, non par dilution et refoulement, mais par chauffage et par liquéfaction du sirop; 2° le procédé de Schrœder-Weinrich (2), selon lequel la masse de sucre est coulée dans des formes spéciales, et, après le turbinage, est traitée par un mélange de vapeur et d'air chaud; enfin 3° le procédé Priew, dans lequel la masse turbinée, sans forme spéciale, est également purifiée par la vapeur et l'air.

De tous ces procédés, celui de Schrœder-Weinrich est celui qui a obtenu le plus d'adhésions; il a provoqué la production d'un sucre de consommation à meilleur marché.

On produit encore le sucre en pain en le versant dans des formes; mais on a remplacé le travail manuel par le travail mécanique. Grâce à la disposition imaginée par Hersbt (3), la main-d'œuvre a été notablement réduite.

Nous voici arrivés à l'une des dernières opérations de la fabrique. Nous avons vu comment on prépare le sucre prêt à mettre en vente. Les sirops qui restent soumis à une élaboration ultérieure (on les concentre et on les fait cristalliser) fournissent du sucre de moindre valeur et enfin un sirop d'où l'on ne peut plus extraire de cristaux. Les sucres de moindre valeur sont redissous, purifiés, et l'on fait des produits purs; le dernier sirop, qui ne fournit plus de cristaux, est la *mélasse*.

Généralement encore aujourd'hui, on tire parti de la mélasse en la soumettant à la fermentation, en distillant l'alcool et en extrayant les sels de potasse du résidu, ou — ce qui est incomparablement plus rationnel, mais ce qui a lieu beaucoup plus rarement — en s'en servant directement pour fumer les champs. On a fait de nombreux essais pour retirer le sucre de la mélasse. Ces efforts jusqu'aujourd'hui n'ont eu, en général, que peu de succès. Il faut citer le *procédé de la baryte* et l'*osmose* (4) de Dubrunfant. Le premier procédé n'est employé que dans une seule fabrique; et le dernier, dans les fabriques françaises et belges qui l'ont adopté, est employé plutôt pour purifier les bas produits des sels minéraux, du salpêtre notamment, qu'ils contiennent, plutôt que pour extraire le sucre de la mélasse. Un autre procédé, nommé *procédé d'élution* (5), vient de l'auteur de ce Mémoire. Il consiste à ajouter de la chaux à la mélasse, à dessécher le magma et enfin à épuiser par l'alcool faible. Il reste du saccharate de chaux presque pur, contenant la plus grande partie du sucre de la mélasse, et dont il est facile d'extraire le sucre lui-même. Le procédé qui a été étudié à fond, dans toutes parties chimiques, avait échoué d'abord devant la difficulté technique d'obtenir le magma de mélasse et de chaux à l'état de siccité. On le met en œuvre maintenant, sur une grande échelle, dans la fabrique de Wasserleben, près de Wernigerode. Un autre procédé a surgi en même temps. C'est celui de Sebor, mais tous les détails techniques n'en sont pas encore connus.

Le dernier pas qui reste à faire dans la fabrication qui nous occupe, c'est l'extraction du

---

(1) Feltz. *Zeitschrift*, 1873, p. 917.

(2) Weinrich. *Zeitschrift*, 1871, p. 314, 582 et 701.

(3) Herbst. Appareil décrit, en détail, dans le *Lehrbuch der Zuckerfabrikation*, de Stammer, p. 831 et suivantes.

(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIV, p. 149 ; t. CLXXXVI, p. 44 ; t. CXCIV, p. 60.

(5) Scheibler. *Zeitschrift*, 1865, p. 117 ; 1872, p. 253.

sucre de la mélasse (1). Ce problème sera résolu : ce n'est plus qu'une question de temps. Il est d'autant moins permis d'en douter que, grâce aux efforts infatigables de nombreux chimistes et industriels, efforts dirigés vers le même but, l'industrie du sucre, pendant les dix dernières années écoulées, a fait des progrès si remarquables qu'il n'est guère d'autre industrie en mesure d'en présenter d'aussi complets.

Or.

Par M. C. Rammelsberg,
Professeur de chimie à l'Université de Berlin.

Ainsi qu'on l'a déjà dit plus haut, la production d'or a été évaluée, pour l'année 1869, à 1500 millions de francs, ainsi répartis :

Australie (y compris la Tasmanie et la Nouvelle-Zélande).....	477,250,000	francs.
Californie	375,000,000	—
Amérique du Nord	168,750,000	—
Mexique..	131,250,000	—
Russie	116,250,000	—
Amérique du Sud	75,000,000	—
Asie, Afrique..	52,500,000	—
Europe	37,500,000	—
Autres parties de l'Amérique...........................	33,750,000	—

La découverte des mines d'or en Australie, notamment dans la colonie Victoria, date de 1851 ; la valeur du métal retiré pendant les vingt premières années a été d'environ 4064 millions de francs. Depuis 1857, la Nouvelle-Zélande produit également de l'or; jusqu'en 1871, elle en a fourni pour 539 millions.

La Russie a produit, en 1871, dans l'Ural et en Sibérie, 2400 pouds = 39,312 kilogrammes d'or.

Parmi les pays de l'Europe, le plus riche en or, c'est, on le sait, la Transylvanie, mais le rendement y a diminué dans les dernières années; en 1871, il n'a été que de 2784 livres.

La chaîne des Alpes centrales a été exploitée depuis le temps des Romains. Aujourd'hui, la plupart de ces mines sont sans valeur et abandonnées (Zell, dans la vallée de Ziller, Radhausberg, près Gastein, Rauris). Les plus importantes paraissent être celles du territoire italien, au sud du mont Rose, dans la vallée de Macugnaza, près Pestarena, où une population, d'origine allemande, s'est conservée jusqu'à nos jours.

Dans l'empire d'Allemagne, on a extrait, en 1870, 411 livres d'or, la plus grande partie provenait de l'argent aurifère. On a déjà dit que, dans le traitement du plomb argentifère par le zinc, l'or est séparé avant l'argent; on a tiré parti de ce fait dans la pratique. L'extraction

(1) Cette assertion et celle qui précède, relative à l'osmose, proviennent, selon nous, d'informations incomplètes.

Nous croyons savoir, *de visu*, que tous les fabricants de sucre qui ont appliqué l'osmose l'ont fait surtout sur la mélasse, dans le but d'en extraire le sucre, et ont poussé si loin cette extraction, en Belgique surtout, que l'on est arrivé, par trois osmoses successives, à retirer jusqu'à 32 ou 35 pour 100 de sucre de la mélasse.

D'ailleurs, quand on applique l'osmose aux sirops de bas produits, en vue de la purification des sucres de deuxième et de troisième jet, c'est sur la mélasse contenue dans ces bas produits que s'exerce toujours l'action de l'osmose; non-seulement elle purifie ces sucres en éliminant les sels qui cristallisent avec les bas produits, mais elle augmente le rendement en sucre, en éliminant de la mélasse une partie des sels qu'elle contient.

L'osmose n'élimine pas seulement les sels minéraux de la mélasse, mais à peu près tous les sels à acides organiques à base de potasse et de soude, selon leur degré de diffusibilité.

L'osmose est pratiquée *aujourd'hui*, en vue de l'extraction du sucre de la mélasse, dans plus de 120 fabriques de sucre en France, en Belgique et en Hollande et, depuis environ un an, dans un grand nombre de fabriques de sucre en Allemagne. (*La Rédaction.*)

de l'or dans le Harz a déjà été mentionnée dans un article précédent. Les minerais de Freiberg contiennent également de l'or, particulièrement les pyrites et la blende, surtout lorsqu'elles se trouvent mélangées de minerais d'argent et de sulfure d'antimoine. Déjà Plattner avait trouvé que l'or que l'on en retire, constitue de 1.7 millième à 2.8 millièmes du minerai.

En conséquence, l'argent affiné en granules est aussi, dans cette localité, traité à plusieurs reprises par l'acide sulfurique, et l'or est fondu d'abord avec du nitre et ensuite avec du sulfate acide de soude, afin de le débarrasser d'une petite quantité de platine qui peut y exister.

A Reichenstein, on extrait l'or des déchets d'antimoine en les traitant par l'eau de chlore. En ce moment, cette extraction intéressante est interrompue faute de matière première.

Miller a essayé de purifier l'or argentifère de l'Australie en introduisant du chlore dans le métal fondu ; il se forme du chlorure d'argent qui se rassemble à la surface à l'état liquide. Comme ce chlorure retient encore 2 pour 100 d'or, on le refond avec 8 à 10 pour 100 d'argent. Pour réduire le chlorure d'argent, Leibnitz a construit un appareil, dans lequel il est mis, dans l'eau, en contact avec de l'argent et du zinc.

Coloration moléculaire. Verre d'or. Pourpre d'or. — Stein, appelant l'attention sur la différence de la couleur du métal à l'état massif et à l'état moléculaire, fait remarquer que les particules paraissent d'autant plus foncées qu'elles sont plus fines. Il distingue l'or en dichroïtique et moléculaire.

Relativement au verre d'or, au verre de rubis, sur la nature duquel on a beaucoup discuté, W. Müller a publié des expériences d'après lesquelles l'or est contenu dans ce verre en quantité très-faible (0.0001). Pour le préparer, la température doit être poussée jusqu'au point de fusion du fer doux, et la masse refroidie brusquement (en la versant dans l'eau froide). Ce verre incolore est chauffé pour lui donner sa coloration ; celle-ci commence à apparaître au rouge faible, et elle est achevée lorsque la température est voisine du point de fusion. Stein suppose que dans le verre rouge l'or est suspendu à l'état moléculaire, tandis que dans le verre incolore il est en dissolution. Il croit que la couleur de la surface et la couleur de la masse sont complémentaires, et que c'est peut-être pour cette raison que celle-ci paraît blanche.

Le pourpre d'or, d'après les dernières recherches de Ficher, ne contient que de l'or et de l'acide stannique, et pas d'oxyde d'or. Dans la formation de ce corps, il y a à remarquer la précipitation de l'acide stannique. Stein, qui a noté ce fait, admet que lorsque la substance à une couleur violette, elle renferme de l'or à l'état moléculaire rouge mêlé avec de l'or dichroïtique.

Mercure.

Par M. C. Rammelsberg.
Professeur de chimie à l'Université de Berlin.

L'extraction du mercure est limitée presque exclusivement au cinabre ; une petite quantité est retirée du cuivre gris.

Les mines les plus anciennes sont celles d'Almaden, en Espagne ; depuis l'année 1500 sont venues s'ajouter celles d'Idria, puis celles de Huancavelica, dans le Pérou et, depuis 1850, celles de la Californie (Nouvelle-Almaden, Nouvelle-Idria, Redington). La production se répartit ainsi :

Almaden, environ	1,000,000	kilogrammes.
Californie, en 1869 (d'après Reymonds)	1,289,500	—
— actuellement	2,000,000	—
Autriche, 1871	375,700	—
Hongrie, 1871 (cuivre gris)	16,150	—
Vallata (près Belluno, en Vénétie	34,776	—

A Idria, une partie du métal est employée à la fabrication du cinabre (60,000 kilogrammes

par an). A l'Exposition de Vienne, les minerais d'Idria, relatifs à cette fabrication, et les produits qui y sont fabriqués, accompagnés de cartes et de dessins, ont excité un vif intérêt.

Le rendement des minerais de mercure a beaucoup augmenté depuis que les fourneaux à manche ou à moufles, disposés en étages, ont été remplacés par les fours horizontaux à réverbère, d'Alberti (1842), qui permettent d'opérer sur de grandes quantités de minerais pauvres.

Les fours à réverbère sont destinés aux *schlichs*, mais on emploie aussi les fours à manche pour les minerais pauvres et menus, et, dans ces dernières années, plusieurs fours nouveaux ont été construits par Exeli, dans lesquels la vapeur de mercure est condensée dans un système de tuyaux montants et descendants.

Les minerais riches sont traités dans des fourneaux à moufles, avec de la chaux. Dans ces fourneaux, il y a, de chaque côté du foyer, un moufle ou cylindre en fer, par lequel la vapeur mercurielle est conduite en bas.

Des améliorations ont aussi été introduites dans l'exploitation du *stupp*, c'est-à-dire du mercure se présentant dans une substance pulvérulente et charbonneuse.

Les minerais de Vallata sont très-pauvres (0.5 pour 100 de mercure, en moyenne). On les mélange avec de l'argile et un peu de charbon pour en former des briques que l'on traite dans des fourneaux de Kittinger.

En Hongrie, on extrait le mercure du cuivre gris en grillant le minerai à ciel ouvert; le métal se rassemble sur les points les moins chauds; on le lave et on le distille dans des cornues de fer.

La fabrication du cinabre, à Idria, consiste à former du sulfure de mercure noir, dans des tonneaux tournant autour de leur axe. Le produit est distillé dans des cornues de fer pourvues d'un chapiteau de grès et d'un récipient de même matière.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

FALSIFICATION DE LA POUDRE DE GARANCE ET DES DÉRIVÉS DE GARANCE

TELS QUE FLEUR ET GARANCINE

Par M. Ch. Benner.

Remplacer une partie de la matière colorante active de la garance par une poudre inerte, à laquelle on incorpore un extrait de bois colorant ou un astringent puissant, a, de tout temps, été une manœuvre dont les fraudeurs se sont servis.

Le tan épuisé des tanneurs, convenablement séché et pulvérisé, se prêtait admirablement à ce genre de fraude; on y additionnait, selon les besoins, de l'extrait de châtaignier, de l'extrait sec d'écorce de pin, de bois de Lima ou de bois de campêche, ou, selon le cas particulier, un mélange en proportions diverses des trois extraits les plus riches ajoutés à beaucoup de tan épuisé en poudre.

Ces fraudes se pratiquaient sur une assez forte échelle vers les années 1858 à 1862, et servaient surtout à rehausser la force de certaines garances et garancines qui s'expédiaient à l'étranger.

La Chambre de commerce d'Avignon s'émut de cet état de choses, et, en 1859, elle mit un prix de 10,000 francs au concours pour le moyen le plus facile et le plus prompt de reconnaître les sophistications de la garance et de ses dérivés.

De ce concours, un procédé non couronné nous est resté qui, jusqu'à un certain point, remplit le but.

Ce procédé consiste à préparer du papier buvard blanc qu'on coupe par bandes et que l'on immerge dans une solution de bichlorure d'étain à 2° Baumé; on laisse égoutter et on le dispose sur une lame de verre. Le second réactif est une solution de sulfate de fer à 2° Baumé dans laquelle on immerge le papier buvard blanc et, après l'avoir convenablement égoutté, on le place à côté de la première bande préparée au bichlorure d'étain.

On saupoudre une partie de ce papier réactif, tandis qu'il est encore humide, avec les poudres à essayer; à cette fin, on se sert d'un pinceau et on fait tomber la poudre aussi également que possible sur une partie de ces bandes. Sur une autre partie, on verse une marchandise tout à fait exempte de fr ude, et sur une troisième partie une poudre qu'on a préparée soi-même dans des proportions définies de différents extraits colorants; de cette manière, on peut constater par un premier essai la pureté et le degré de plus ou moins grande addition de colorant étranger.

On laisse réagir pendant un quart d'heure à vingt minutes; au bout de ce temps, on expose à une douce chaleur le dessous de la plaque de verre jusqu'à ce que le papier soit bien sec; alors, on fait tomber la poudre adhérente, et on examine les mouchetures de nuances diverses qu'ont pu produire les divers extraits de bois de teinture et les astringents.

La garance, la fleur de garance et la garancine pure ne donnent point de piquetage suspect à cette réaction, tandis que s'il y a addition de la plus légère parcelle d'extraits tinctoriaux, de bois de teinture ou d'astringent, l'un ou l'autre papier réactif accuse la fraude par des mouchetures d'autant plus nombreuses qu'il y aura beaucoup ou peu de fraude.

Un corps est cependant difficile à discerner par ce mode opératoire : c'est le tannin vert de certaines écorces de bois résineux, tel que celui de l'écorce de pin. On y arrive partiellement en humectant le papier réactif, après dessiccation sur la poudre, d'un peu d'alcool, et le laissant évaporer spontanément : la réaction se produit sur le papier ferré.

Depuis lors, un mode plus parfait d'opérer est dû à trois membres de la Société libre d'émulation de Rouen et se trouve consigné dans le Bulletin des travaux de cette Société, années 1863-1864.

On pèse 5 grammes de la garance ou d'un des dérivés de cette matière colorante qui est à essayer, on y ajoute 65 grammes d'eau distillée chaude à 50 degrés, puis on y verse 35 grammes d'alcool du commerce, on agite cette infusion et laisse réagir pendant un quart d'heure, puis on filtre et reçoit le liquide clair dans une soucoupe en porcelaine. Dans ce liquide, on plonge aussi uniformément que possible, et de manière à les imbiber, des bandes de papier Joseph que l'on met sécher à l'air; c'est sur ces papiers soigneusement séchés que l'on fait les réactions avec une dissolution des sels suivants.

Lorsqu'on procède à des essais, il est naturel de joindre toujours un type étalon de la matière colorante pure, qui permet de se prononcer toujours d'une manière plus certaine sur la diversité des réactions qu'on obtient sur le papier :

1° Acétate de cuivre, par double décomposition de :

Sulfate de cuivre.............	10	grammes.
Acétate de plomb............	10	—
Eau distillée.................	100	—

2° Chlorure d'étain acide, préparé avec :

Protochlorure d'étain.........	20	grammes.
Acide chlorhydrique..........	5	—
Eau distillée................	100	—

3° Nitrate d'argent à 10 pour 100 de sel;

4° Protosulfate de fer à 10 pour 100 de sel;

5° Carbonate de soude à 10 pour 100 de sel.

Le réactif est porté sur le papier avec un pinceau fait en roulant un bout de calicot blanc; on trace avec ce pinceau une ou deux barres transversales sur le papier imprégné de la solution alcoolique, et on laisse sécher pendant trois quarts d'heure à l'abri du soleil.

Au bout de ce temps, on compare les réactions entre les différentes bandes de papier, et on juge de la pureté de la matière colorante, pureté facile à constater par les réactions produites sur le papier préparé avec la matière colorante pure qui a servi de type étalon.

Pour déceler plus facilement le tannin vert qu'on aurait pu ajouter à une matière colorante provenant de la garance, et dans le but d'opérer sur une liqueur moins colorée par les ma-

tières fauves naturelles de la garance, on fait fermenter l'infusion de la garance, fermentation qui ne complique guère le procédé d'essai.

On fait infuser 100 grammes de la matière à essayer dans 375 grammes d'eau chauffée à 40 degrés, on y ajoute 5 grammes de levûre de bière et on laisse le tout passer la nuit dans un endroit chauffé à 40 degrés.

Le lendemain, on y ajoute 500 grammes d'eau chaude à 50 degrés et 200 grammes d'alcool, on laisse réagir une demi-heure, on filtre, et dans la liqueur filtrée on passe les bandes de papier Joseph, que l'on sèche après et sur lesquelles on se livre aux réactions comme ci-dessus.

Cette seconde manière de procéder contrôle parfaitement la première.

Une troisième manière de constater la pureté est la suivante : dans la liqueur alcoolisée, restant de la coloration des bandes de papier, on place une bande de papier Joseph sèche qu'on fait tremper par le bas dans la soucoupe contenant la liqueur alcoolisée et dont on épingle le haut contre une traverse, et on laisse passer la nuit à cet essai ainsi disposé. La capillarité fait monter le liquide dans le papier non collé, et l'oxydation de la matière colorante fait prendre à ce papier un ton particulier selon le corps étranger qui se trouve additionné à une garancine, de sorte que dès que l'on a répété une fois ou deux cette curieuse expérience, rien que le changement de ton du papier indique la nature de la fraude, que, du reste, les réactifs précisent d'une manière tout à fait irréfutable.

Les matières inertes ajoutées se reconnaissent par le moindre rendement en teinture.

(*Bulletin de la Société industrielle de Rouen.*)

SUR L'AVENIR DE L'INDUSTRIE DE LA GARANCE

Par M. J. Depierre.

S'il est un produit végétal qui mérite de fixer l'attention, non-seulement de l'homme de science et de l'industriel, mais surtout de l'agriculteur, c'est bien certainement la garance.

La culture de cette plante occupe des surfaces énormes, et son emploi, comme matière colorante, est l'objet de transactions considérables. Disons en passant que peu de matières végétales ont donné lieu à des travaux aussi nombreux et aussi considérables ; mais, question scientifique à part, il est d'un intérêt majeur de rechercher si cette plante, si éminemment utile, est destinée à disparaître de nos cultures, ou si, par des moyens nouveaux ou des perfectionnements appropriés, on arrivera à lutter contre sa rivale, née d'hier et déjà si puissante, c'est-à-dire l'alizarine artificielle ?

D'abord, peut-on obtenir avec l'alizarine les teintes que la garance, la garancine et leurs dérivés fournissent à la palette du coloriste.

En ce moment, non ; car, si l'on peut faire et si l'on fait des rouges, des roses, des lilas, etc., on n'est pas encore parvenu à produire les couleurs intermédiaires, telles que grenat, marron, puce, etc, ; mais on sait qu'avec un mélange de purpurine et d'alizarine, on peut facilement reproduire ces nuances. Or, la purpurine n'est pas encore un produit commercial, malgré diverses tentatives malheureusement infructueuses, entre autres celles de Holliday de Huddersfield. Cependant ce problème peut être considéré comme résolu, et, dans un avenir peu éloigné, la purpurine se trouvera dans la consommation.

Nous ne parlerons pas de la solidité des couleurs à l'alizarine artificielle ; les praticiens savent qu'elles sont très-résistantes et, dans certains cas, surpassent en solidité les couleurs faites à la garance. Du reste, le Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, dans sa séance du 9 avril 1873, avait déjà agité cette question, d'après l'initiative de M. Iwan Schlumberger, secrétaire de la Société d'horticulture de Mulhouse, lequel avait été consulté, à ce sujet, par la Société d'agriculture de Vaucluse (1).

---

(1) Voir *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLIII, p. 350-397.

Aujourd'hui, quiconque se sert d'alizarine est fixé sur la valeur de cette matière colorante ; car, aux nombreux perfectionnements dans la fabrication sont venus s'ajouter les perfectionnements dans l'application sur tissu ; — aussi son emploi ne fait-il que croître.

L'importance industrielle *des matières colorantes artificielles* résulte des chiffres officiels suivants, qui donnent la production en 1875 :

Allemagne, valeur..........	30,500,000	francs.
Angleterre, —	9,000,000	—
France, —	7,000,000	—
Suisse, —	7,000,000	—

soit une valeur de 53 millions, alors qu'en 1862, époque où il n'était nullement question d'alizarine, la fabrication de ces produits avait à peine créé une valeur de 12 millions de francs. C'est en grande partie à l'anthracène et à l'alizarine artificielle qu'est due cette augmentation.

Ainsi, en 1875, l'Allemagne a produit pour 15 millions de francs d'alizarine. On sait qu'il existe une quinzaine de fabriques réparties comme suit :

Allemagne	12
Suisse	2
Angleterre	1
France................	1

Leur production journalière totale peut être évaluée à 3500 kilogrammes, soit annuellement 1000 à 1100 tonnes. Cette production peut augmenter, surtout si, ce qui paraît très-probable, l'alizarine parvient à supplanter la garance.

La production de la garance en Europe peut être évaluée à environ 48 millions de kilogrammes représentant, à 1 pour 100, — 480 tonnes d'alizarine.

La France produit de 20 à 25 millions de kilogrammes de garance. Pour remplacer ces quantités, il deviendrait nécessaire de fabriquer annuellement 4.800,000 kilogrammes d'alizarine en pâte à 10 pour 100. En admettant que l'anthracène pur puisse donner 50 pour 100 en moyenne de son poids en alizarine sèche, il faut arriver annuellement à une production d'environ 1000 tonnes. C'est la quantité qui correspond à une distillation de plus de 1 million de tonnes de houille. Or, l'industrie du gaz consomme, en France seulement, près de 700,000 tonnes, et en Angleterre près de 2 millions de tonnes ; elle est donc en mesure de fournir au-delà de la quantité nécessaire pour une extension aussi considérable de cette fabrication.

En 1876, l'Allemagne seule a fourni près de 4 millions de kilogrammes d'alizarine à 10 pour 100 ; nous voyons déjà d'une année à l'autre une progression de production considérable.

Il y a trois ou quatre ans, on consommait encore de fortes quantités de garance pour la préparation des extraits ; mais aujourd'hui ces produits, dont les prix ont dû subir une baisse considérable, se ressentent de l'influence de l'alizarine, et, par contre-coup, diminuent encore la consommation de la matière première.

Y a-t-il un remède à apporter à cette situation? Peut-on espérer voir la faveur dont jouit l'alizarine artificielle décroître dans un temps donné? A cette dernière question, nous croyons devoir répondre négativement, l'alizarine s'étant acquis des droits incontestables dans la fabrication, et si la culture de la garance ne fait pas des efforts très-sérieux, la lutte pourra tourner à son désavantage.

Aujourd'hui (mai 1877), l'alizarine à 10 pour 100 coûte en moyenne 5 francs le kilogramme. Pour établir la parité en garance, il faut pouvoir produire de la garancine valant tout au plus 1 fr. 60 le kilogramme. Or, pour établir à ces prix, il faut des paluds coûtant de 30 à 35 francs les 100 kilogrammes.

Notre collègue M. Leenhardt, membre de la chambre de commerce d'Avignon, dans une conférence tenue au concours régional d'Avignon, en 1875, faisait remarquer qu'avec des paluds à 50 francs les 50 kilogrammes environ, on pouvait encore obtenir des résultats rémunérateurs satisfaisants pour le cultivateur; mais aujourd'hui, pour pouvoir lutter efficacement,

il faut produire des paluds ne coûtant que 30 francs les 100 kilogrammes : là est le nœud de la question.

Nous n'indiquerons que sommairement à quelles conditions la lutte est possible ; aux intéressés à cette grave question, nous recommanderons la lecture du travail de M. Leenhardt (1), et nous nous résumerons en disant avec lui que la lutte de la garance contre l'alizarine artificielle n'est possible qu'aux conditions suivantes :

1° Sélection des graines et choix des terrains ; on sait qu'il y a des terrains aptes à produire la garance plus économiquement que d'autres, toutes choses égales d'ailleurs quant aux soins et aux frais de culture ;

2° Emploi rationnel des engrais et utilisation plus complète des produits fécondants ;

3° Traitement moins imparfait de la garance pour la conversion en garancine ou en autres produits ;

4° Utilisation plus complète des résidus des eaux de lavage, etc. ;

5° Procédés de fabrication plus expéditifs ; par les moyens actuels, on perd des quantités importantes, ce que l'on doit arriver à éviter ;

6° Trituration immédiate des racines ; les racines perdent généralement, en raison du temps qu'elles passent en magasin, tandis que les poudres de ces mêmes racines gagnent à ce séjour ;

7° Enfin, application raisonnée des moyens mécaniques et chimiques connus aujourd'hui.

Par ces moyens seuls, l'avenir de la garance pourra encore ne pas être trop gravement compromis, mais il faudra toujours d'incessants et sérieux efforts pour que le produit de la nature lutte sans trop de désavantage contre celui de l'art.

10 mai 1877.

(*Bulletin de la Société industrielle de Rouen.*)

SOPHISTICATION DU BEURRE

Le numéro du *Scientific American* du mois de juin 1877 renferme la Note suivante :

« Le beurre artificiel semble pour le moment attirer beaucoup plus l'attention en Europe qu'en Amérique. R. Godefroy, de Vienne, après avoir décrit sa fabrication, remarque que le beurre artificiel a une couleur jaune pâle, qu'il paraît être de composition parfaitement homogène, qu'il n'a pas le goût désagréable du suif, et qu'il fond dans la bouche comme le beurre vrai. Il diffère de ce dernier en ce qu'il ne possède pas son goût caractéristique, qu'il fond à une chaleur moindre, qu'il contient une plus petite proportion d'eau et moins de matière caséeuse, insoluble dans l'éther.

Suivant Boussingault, le beurre artificiel, bien fabriqué, bien lavé et parfaitement séché, contient 13 à 14 pour 100 d'eau, tandis que le beurre ordinaire du marché de Paris en contient de 18 à 24 pour 100. Moser n'a trouvé que 6.4 pour 100 d'eau dans le beurre artificiel ; mais il en a trouvé dans le beurre marchand de Vienne de 14.9 à 20.1.

Boussingault a constaté dans le beurre pur 3.13 pour 100 de matière caséeuse, insoluble dans l'éther, et seulement 1.2 pour 100 dans le beurre artificiel. Moser a trouvé que le beurre articificiel fond de 33 à 36° centigrades, et il a pensé que ce point de fusion donnait un moyen facile et expéditif de distinguer le beurre artificiel du beurre naturel. Cette méthode, il est vrai, peut fournir un résultat assez exact qui n'est pas à dédaigner, mais elle est défectueuse pour indiquer le mélange des deux sortes de beurre. On n'a pas encore découvert de

(1) *Conférence sur la culture de la garance* faite par M. Leenhardt, membre de la Chambre de commerce d'Avignon et de la Société industrielle de Rouen. Avignon, Ch. Mallet, 1875, in-8°, 18 pages.

procédé certain et facile pour vérifier cette falsification. Auzell et Gatehouse ont décrit certaines méthodes pour arriver à ce but, mais elles sont compliquées, peu nettes et très-insuffisantes. O. Kuntsmann recommande d'enlever un morceau de beurre au bout d'une mèche d'une largeur de $^1/_8$ de pouce, et d'y mettre le feu ; on laisse brûler une ou deux minutes, et l'on souffle sur la flamme, on remarque l'odeur de la fumée et la vapeur qui monte de la mèche. Il est facile de reconnaître à l'odeur si le beurre est pur ou falsifié ; l'odeur de la vapeur est moins intense quand le beurre a été sophistiqué avec du lard que lorsqu'il l'a été avec du suif.

Le docteur O. Bach donne une méthode facile pour analyser le beurre, et qui ne demande que des appareils très-simples : un thermomètre et une éprouvette. On verse dans l'éprouvette 3 volumes d'éther et 1 volume d'alcool à 95 degrés ; on prend 15 grains de beurre (1 gramme environ) que l'on met dans 20 fois cette quantité d'alcool et d'éther mélangés, et l'on place l'éprouvette dans de l'eau chauffée à 20° centigrades. Si la pièce où l'on opère est à cette température, il est inutile d'avoir de l'eau chaude. A cette température le beurre pur se dissout complétement ; le sel reste et se dépure, on peut en estimer la quantité au volume. La petite proportion de caséine s'attache aux parois du tube, et tout le reste est en solution. Le beurre, falsifié avec du lard et du suif de bœuf ou de mouton, laisse ces substances non dissoutes à la température dite-ci dessus, et si la quantité de ces matières dépasse 10 pour 100, il est facile de les reconnaître. Si le beurre en question contient une moindre proportion de matières étrangères, il suffit de faire refroidir l'éprouvette à l'eau froide sans y laisser pénétrer celle-ci, et le liquide deviendra trouble par l'effet de la précipitation des corps gras. Une solution de beurre pur peut être refroidie sans devenir trouble. Cette méthode est si simple que toutes les personnes, sans être chimistes, peuvent l'employer. »

REVUE DE PHYSIQUE ET D'ASTRONOMIE

Par M. R. Radau.

Les variations de la transparence des eaux.

C'est un fait assez connu que les eaux des lacs sont plus transparentes en hiver qu'en été ; mais quelle est la cause de ces variations périodiques? M. le docteur F.-A. Forel a cherché à élucider ce problème par une étude suivie de la transparence des eaux du lac Léman.

Il est bien entendu qu'il s'agit ici de l'état des eaux en temps normal, quand le lac est calme. M. Forel énonce ainsi la différence entre le régime de l'été et celui de l'hiver : « En hiver, les eaux sont normalement claires ; en été, elles sont toujours troubles. » Le passage du régime de l'été au régime de l'hiver a lieu brusquement : en quelques jours, presque d'un jour à l'autre, le lac s'éclaircit et devient limpide. La transition est beaucoup plus lente au printemps, où les eaux mettent d'ordinaire plusieurs semaines à perdre leur transparence. M. Forel a relevé les époques de ces changements sur le registre des pêches d'antiquités lacustres, effectuées à Morges depuis 1854 par son père et par lui. D'après ces dates, la saison des pêches s'étend d'octobre à avril ; la saison morte de mai à septembre. Il se trouve, en outre, que les eaux deviennent généralement plus limpides lorsque le vent a soufflé pendant quelques heures de la terre sur le lac. Cette influence se constate même en été (1).

Pour étudier ces variations d'une manière plus précise, M. Forel a eu recours à deux méthodes différentes. La première, qui a été souvent employée par les navigateurs (2), consiste à faire descendre dans l'eau un disque blanc attaché à une ligne de sonde, et à mesurer la profondeur où il disparaît à l'œil en descendant, puis celle où il redevient visible en remontant ; la moyenne donne la « limite de visibilité ». M. Forel se servait pour ces observations de la *lunette à eau* de ses pêches lacustres, baquet de zinc à fond de verre qu'on laisse

(1) *Archives des sciences physiques et naturelles*, juin 1877.

(2) A. Cialdi. *Sul Moto ondoso del mare.* Rome 1866.

flotter à côté du bateau, et qui substitue une surface plane à la surface ondulée du liquide; en outre, il entourait sa tête d'un voile noir à la manière des photographes; les observations étaient faites toujours au même point, à $^1/_2$ kilomètre de la rive, devant Morges. Quarante-six expériences, faites dans le courant des années 1874 et 1875, ont donné les moyennes suivantes pour la limite de la visibilité (le disque blanc avait un diamètre de $0^m.25$).

PROFONDEUR LIMITE DE VISIBILITÉ

HIVER		ÉTÉ	
Octobre	$10^m.2$	Mai	$8^m.2$
Novembre	$11^m.0$	Juin	6^m 9
Décembre	$11^m.5$	Juillet	$5^m.6$
Janvier	$14^m.5$	Août	$5^m.3$
Février	$15^m.0$	Septembre	$6^m.8$
Mars	$15^m.4$		
Avril	$11^m.3$		
Moyenne	$12^m.7$	Moyenne	$6^m.6$

La moyenne générale est $10^m.15$. Le maximum ($17^m.0$) a été observé le 10 mars 1875, à midi.

La seconde méthode employée par M. Forel est une méthode indirecte : elle consiste à déposer sur le fond du lac un appareil où se trouve enfermée sous une glace une feuille de papier sensibilisé au chlorure d'argent, à l'y laisser un ou deux jours, exposé aux rayons solaires à travers l'épaisseur de l'eau, et à examiner ensuite l'effet qui s'est produit. M. Forel noyait toujours l'appareil pendant la nuit, et le relevait également de nuit; une bouée en marquait la place dans l'intervalle. Une moitié du papier était protégée par un écran, ce qui rendait plus sensible la coloration de la partie non protégée. L'épreuve, retirée de l'appareil, était fixée à l'hyposulfite de soude et comparée à une gamme de tons préparée à l'avance (1).

Voici quelques chiffres ainsi obtenus :

	Profondeur.	Effet.
23 juillet 1873	2 mètres.	100
30 juin —	27 —	1.5
11 juillet —	40 —	1
21 juillet —	50 —	0
23 décembre 1873	50 —	7
23 février 1874	50 —	20
15 février —	80 —	0.4

La limite d'obscurité absolue semblait être à 50 mètres en été, à 100 mètres en hiver.

Quant à la cause de ces différences, il faut d'abord faire la part de l'absorption que l'eau exerce normalement sur la lumière qui la traverse. A une profondeur de 17 mètres dans le lac de Genève; à $42^m.50$ dans la Méditerranée, d'après le père Secchi; à $49^m.50$ dans l'Atlantique, d'après M. J. de Pourtalès, l'œil ne voit plus rien. Ensuite cette absorption varie avec la température. M. Wild a constaté, à l'aide de son photomètre, que la quantité de lumière absorbée par l'eau est d'autant plus forte que sa température est plus élevée : une couche d'eau filtrée de $0^m.10$ laissait passer 0,948 de la lumière incidente à 6 degrés, et 0,918 seulement à 24 degrés (2). Ces variations du pouvoir absorbant expliqueraient déjà les différences constatées par M. Forel. Cependant M. Forel fait remarquer, avec raison, que les coefficients de transparence donnés par M. Wild sont trop faibles pour s'appliquer aux eaux du lac Léman; car, si l'eau absorbait réellement 5 ou 8 pour 100 de lumière par décimètre d'épaisseur, une profondeur de quelques mètres suffirait à éteindre toute lumière, tandis que, en hiver, on voit les objets les plus délicats sous 3 ou 4 mètres d'eau. La question n'est donc

(1) Voir, sur le principe de cette méthode, ma brochure intitulée : *les Radiations chimiques du soleil*. Paris, Gauthier-Villars.

(2) *Moniteur scientifique*, 1868, p. 140.

pas aussi simple qu'on pourrait le croire, et les causes qui agissent ici sont probablement multiples.

Une des plus importantes, c'est sans contredit la présence des poussières organiques en suspension dans l'eau. Pendant l'hiver, les eaux du lac sont relativement pures; en été, elles sont salies par un brouillard de particules opaques. Le 26 septembre 1869, M. Forel a filtré 8 litres d'eau prise devant son jardin; le trouble de l'eau était alors tel qu'on ne voyait les pierres du fond que jusqu'à la profondeur de $1^m.20$. Le résidu trouvé sur le filtre se composait de poussières amorphes (vase), de végétaux infimes (algues, diatomées), d'infusoires, de débris de végétaux et d'animaux, ainsi que de produits de l'industrie humaine (débris de fil, etc.). Cette analyse microscopique prouve assez que le trouble de l'eau n'est pas dû au limon glaciaire charrié par le Rhône, qui se compose de sable presque pur. Au reste, ces eaux glaciaires, beaucoup plus froides en été que l'eau des couches superficielles du lac, ne se répandent pas à la surface. Enfin le même trouble des eaux s'observe dans les lacs qui ne sont pas alimentés par des fleuves alpins.

Ce sont donc les poussières organiques qui troublent ainsi, pendant l'été, la transparence des eaux du lac Léman. On comprend maintenant la disparition relativement subite d'un objet qui sombre dans l'eau (l'écart des estimations de la limite de visibilité n'est que de 20 ou 30 centimètres). La présence d'un banc de poussières aquatiques explique aussi ce fait, constaté par M. Forel, qu'en été la profondeur limite de visibilité est indépendante de l'intensité de l'éclairage, tandis qu'en hiver cette profondeur limite augmente avec l'intensité de la lumière.

Mais d'où vient l'abondance des poussières en été et leur rareté en hiver? En 1869, M. Forel a tenté d'expliquer ces différences par la circulation verticale des eaux; il préfère aujourd'hui les attribuer à la stratification thermique de l'eau pendant l'été, qui disparaît pendant l'hiver. En été, dit M. Forel, l'eau se partage en couches dont la densité diminue depuis le fond jusqu'à la surface, et chaque couche garde en suspension les poussières qui ont la même densité qu'elle; en hiver, l'eau est homogène, et presque toutes les poussières vont au fond ou bien montent à la surface; très-peu flottent entre deux eaux. Cette homogénéité s'établit rapidement en automne et disparaît lentement au printemps. — Je crois que ce raisonnement laisse beaucoup à désirer. L'air aussi est souvent chargé de poussières, et leur présence n'est nullement une question de poids spécifique, car la densité a peu d'importance pour les corps de dimensions infinitésimales, qui ont, en quelque sorte, plus de surface que de masse, et dont le poids est annulé par la couche gazeuse qui adhère à leur surface L'abondance des poussières en été pourrait s'expliquer autrement; ne serait-elle pas en rapport avec le régime des pluies?

Dans une Note présentée à l'Académie des sciences, le 28 octobre dernier, M. Bouquet de la Grye décrit à son tour un procédé optique dont il a fait usage pour déterminer, par le degré de transparence de l'eau, la quantité de vase qu'elle tient en suspension. Les expériences de M. Bouquet de la Grye avaient pour but d'étudier la marche des envasemens par le jeu des courants de marée. L'instrument dont il s'est servi, et auquel il donne le nom de *pélomètre* (*pelos*, vase), consiste en un récipient en forme de V dont les faces rectangulaires sont formées de deux glaces peu épaisses, inclinées au $^1/_{10}$; les côtés sont en cuivre ou en fer-blanc. Une division graduée en centimètres part du sommet de l'angle formé par les glaces. On remplit le récipient avec l'eau à analyser, et l'on détermine le degré d'impureté de cette eau par sa transparence, comparée à celle de témoins titrés d'avance et renfermés dans des tubes terminés par des glaces; à chaque témoin correspond une épaisseur horizontale du prisme liquide où la transparence est égale à celle de l'échantillon titré. Une table construite d'avance permet de convertir les lectures d'épaisseurs en titrages, exprimés en vase sèche par litre.

A la place des tubes témoins, M. Bouquet de la Grye a encore employé un fragment de papier ou de porcelaine sur lequel il avait tracé deux traits noirs, de 2 millimètres d'épaisseur, séparés par un intervalle de 1 millimètre; on visait ces traits à travers le pélomètre, et l'on notait l'épaisseur du liquide correspondant à la disparition du trait blanc. Une table donnait alors le poids de la vase. L'approximation ainsi obtenue allait de 2 à 5 milligrammes.

Quand l'eau est très-peu chargée de matières, il faut remplacer le pélomètre par une éprouvette graduée, munie d'un robinet; le viseur est placé au fond, et l'on fait écouler l'eau jusqu'au moment où le trait blanc devient apparent.

Les expériences faites à La Rochelle ont montré que la quantité de vase varie du simple au décuple suivant la profondeur où l'eau est puisée. Il serait très-intéressant de faire des études du même genre sur nos cours d'eau pour apprécier la quantité de limon qui est entraînée à la mer, au détriment de l'agriculture.

La parallaxe solaire.

L'Astronome royal d'Angleterre vient de publier un premier rapport sur les résultats des expéditions anglaises, envoyées en 1874 pour observer le passage de Vénus sur le Soleil. Ce rapport ne renferme pas les résultats des mesures prises sur les photographies du passage, dont la discussion n'est pas encore terminée; sir George Airy en fera l'objet d'une publication ultérieure. Voici, en peu de mots, le résultat des observations directes :

En combinant deux à deux les observations relatives à une phase déterminée de l'entrée ou celles qui se rapportent à une phase déterminée de la sortie, on obtient pour la parallaxe solaire des valeurs comprises entre 8″,407 et 8″,933. Les combinaisons fournies par les observations de l'entrée donnent en moyenne 8″,739; celles qui sont fournies par les observations de la sortie donnent 8″,847. Moyenne générale :

8″,760.

Cette valeur est un peu trop petite, si on la compare à la moyenne des meilleures déterminations, obtenues par d'autres procédés, laquelle, d'après M. Newcomb, est 8″,848. Voici en effet ces déterminations antérieures :

Observations méridiennes de Mars (1862)................	8.855
Observations micrométriques de Mars (1862)............	8.842
Inégalité parallactique de la Lune......................	8.838
Équation lunaire de la Terre...........................	8.809
Passage de Vénus de 1769 (d'après Powalky)............	8.860
Expériences de Foucault................................	8.860
Théories des planètes (d'après Le Verrier).............	8.86

EXPÉRIENCES RELATIVES A LA FORMATION DE L'OUTREMER ARTIFICIEL

Par M. J.-F. Plicque

La plupart des hypothèses qui ont été faites sur la constitution chimique de l'outremer reposent sur des analyses exécutées avec différents produits obtenus dans l'industrie. La composition centésimale des matières réagissantes est toujours rigoureusement déterminée; mais, comme pendant cette fabrication, une partie seulement des composants sert à produire l'outremer, tandis que l'autre donne des produits solubles, éliminés ultérieurement par le lavage; comme, d'un autre côté, les proportions de silice et d'alumine peuvent varier dans les mélanges sans que la couleur bleue soit sensiblement altérée, les facteurs qui dérivent de l'analyse sont tellement complexes, qu'il devient très-difficile d'en déduire une formule rationnelle.

J'ai essayé de réaliser la synthèse de l'outremer par une méthode de laboratoire qui me plaçait dans des conditions bien différentes de la méthode industrielle, et me permettait d'employer à la formation du bleu des matières (silice, alumine, soude et soufre) chimiquement pures.

En cherchant dans quel rapport la silice, l'alumine et la soude peuvent se combiner, je remarquai que le silico-aluminate de soude insoluble, obtenu par M. H. Sainte-Claire-

Deville, et étudié depuis par M. H. Le Chatelier (1), présentait les mêmes proportions de silice et d'alumine que les mélanges employés dans certaines usines pour produire l'outremer bleu.

Ce silico-aluminate de soude contient

Silice	44.6
Alumine	26.4
Soude	16.3
Eau	12.7

Les rapports de l'oxygène sont 6, 3, 1, 3. En le chauffant pendant trente heures au moufle avec 25 pour 100 de soufre et 2 pour 100 de résine, on obtient un outremer bleu d'une nuance parfaite; mais, désirant examiner les différentes réactions qui se produisent, j'ai opéré de la manière suivante :

Le silicate de soude, préparé avec des produits purs, et l'aluminate de soude, également pur, étaient mélangés en solutions équivalentes; le produit que j'obtenais, après avoir recueilli le précipité sur un filtre et l'avoir desséché rapidement à 110 degrés, contenait toujours un excès de soude. Ce composé présentait la composition suivante :

Silice	31.105	31.150
Alumine	18.402	18.410
Soude	29.367	29.359
Eau	20.750	20.749
	99.624	99.668

On peut remarquer que les proportions de silice et d'alumine correspondent sensiblement à celles du silico-aluminate de soude de M. Henri Sainte-Claire-Deville.

La matière que j'ai employée pour mes expériences renfermait donc 60.86 pour 100 de silico-aluminate de soude, dans lequel les rapports de l'oxygène sont 6, 3, 1. Ce composé contenait de plus 18.01 de soude et 20.75 d'eau.

J'ai fait réagir sur cette molécule ($3\,SiO^2, Al^2O^3, NaO$) l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux à la température du rouge sombre, environ 750 degrés ; j'ai remplacé aussi l'hydrogène sulfuré par le sulfure de carbone.

100 de ce silico-aluminate de soude, chauffés pendant quatre-vingt-dix heures dans la vapeur de sulfure de carbone, m'ont donné 96.840 d'un produit sulfuré, blanc, légèrement jaune, qui, exposé à l'air humide, absorbait l'oxygène avec rapidité en devenant bleuâtre ; il se dégageait en même temps de l'hydrogène sulfuré. Ces 96.840, chauffés pendant dix heures dans l'acide sulfureux, jusqu'à ce que le poids fût constant, m'ont donné 107.6 de bleu d'outremer.

L'acide sulfureux était absorbé en très-grande quantité, et il s'est dégagé, pendant cette seconde phase des opérations, une très-forte proportion de soufre qui s'est déposé dans les parties froides du tube de porcelaine. Le bleu, ainsi obtenu à une température d'environ 750 degrés, ne contenait pas de soufre libre, mais il renfermait 41.3 de sulfate de soude qui ont pu être éliminés par un lavage à l'eau bouillante. On a pu constater de sulfure de sodium soluble.

Cet outremer, lavé soigneusement à l'eau distillée, était d'un *bleu pur* assez foncé, mais ne présentant pas les tons violets de certains outremers du commerce.

L'analyse de ce bleu m'a donné les résultats suivants :

Silice	46.810	$3\,SiO^2$
Alumine	27.702	Al^2O^3
Soude	17.280	NaO.
Soufre	5.217	»
Oxygène, par différence	2.991	»
	100.000	

(1) *Comptes-rendus*, 1874, t. LXXVIII, p. 1046.

En examinant ces chiffres, on voit que la silice, l'alumine et la soude, trouvées dans ce bleu, sont encore dans le même rapport que dans le silico-aluminate de soude insoluble. La soude en excès, contenue dans le précipité que j'ai employé, a été transformée intégralement en sulfate de soude. On peut conclure de mes expériences :

1° Que, contrairement aux assertions de quelques auteurs allemands, l'outremer ne contient pas d'azote ;

2° L'outremer bleu proprement dit est formé par un composé oxygéné du soufre, et il est probable que ce composé est fixé et sur le sodium et sur l'aluminium.

En effet, pendant la première période des opérations, passage du sulfure de carbone, le soufre s'est substitué à une partie de l'oxygène dans la molécule de silico-aluminate de soude, et dans la soude en excès il a remplacé complétement l'oxygène. L'acide sulfureux, réagissant à son tour sur ce premier composé, s'est substitué à une partie du soufre de la molécule de silico-aluminate de sodium sulfuré, et, détruisant le sulfure de sodium, qui n'était pas lié chimiquement à la silice et à l'alumine, en a fait du sulfate de soude, en vertu de l'équation suivante :

$$NaS + 2SO^2 = NaO,SO^3 + 2S$$

Pour obtenir ces résultats, il est nécessaire de maintenir la matière à 750 degrés dans la vapeur de sulfure de carbone pendant plusieurs jours. Si l'on élève la température à 1000 degrés, on obtient dans les mêmes conditions d'expériences ($CS^2 + SO^2$) un produit *noir*, aggloméré, qui, traité par l'eau, dégage de l'hydrogène sulfuré et se transforme en bleu d'outremer. Ce produit contient évidemment le sulfure d'aluminium décomposable de M. Fremy, et cette expérience permet de supposer qu'une partie du soufre peut se trouver dans l'outremer à l'état d'oxysulfure d'aluminium.

En remplaçant l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène sélénié et l'acide sulfureux par l'acide sélénieux, on a produit l'outremer rouge au sélénium. On obtiendrait par la même méthode l'outremer vert au tellure. On sait que ces deux produits ont été découverts en 1875 au laboratoire de l'usine de Fleurieux par M. T. Morel.

C'est, du reste, dans ce même laboratoire que l'auteur de cette Note a commencé ses travaux sous les auspices de M. E. Guimet, et c'est grâce à son appui et à ses encouragements qu'il a pu terminer les recherches qu'il publie aujourd'hui.

La Boussole Duchemin

Nous avons parlé, à plusieurs reprises, de la boussole à aimants circulaires de M. Duchemin, et dont l'application a été faite, comme on le sait, sur plusieurs navires de la marine de l'Etat, où elle a été justement appréciée.

On pouvait craindre, toutefois, que la routine ne s'opposât à l'introduction de cette utile invention dans notre marine marchande. Il n'en est rien, et nous sommes heureux d'apprendre par le journal le *Havre* que de nouveaux essais pratiques faits à bord du paquebot *Portena*, de ce port, ont donné des résultats qui confirment pleinement les expériences précédentes.

Au reste, voici la lettre que vient d'adresser à l'inventeur le capitaine Robert, commandant ce steamer, de la ligne des Chargeurs Réunis :

26 octobre.

« Je m'empresse de vous dire que j'ai été très-satisfait de vos roses à aimants circulaires, et que j'ai adressé, à cet effet, un rapport favorable à M. l'ingénieur de la Société des Chargeurs Réunis.

« Vos roses sont très-sensibles et sont d'une très-grande stabilité de mouvement pendant les grands roulis.

« Lors de ma traversée de retour, et particulièrement dans le golfe de Gascogne, la mer étant très-houleuse et le steamer éprouvant de violents roulis, vos roses ne variaient que de quelques degrés, tandis que mes autres roses avaient des affolements *de cinq à six minutes, et qu'il était impossible de lire le cap du navire.*

« Les roses Duchemin sont aussi très-précieuses pour le relèvement du soleil, que l'on peut toujours obtenir avec le plus grand roulis; tandis qu'avec les roses ordinaires, il est parfois *impossible* de faire le relèvement.

« Veuillez agréer, etc. P. ROBERT. »

Pàr une lettre, en date du même jour, l'ingénieur en chef, M. Duminy, a annoncé à M. Duchemin l'adoption de la boussole à aimants circulaires sur la flotte des Chargeurs-Réunis.

Ajoutons que l'installation de la boussole circulaire à bord des navires de l'État va devenir générale, une décision du ministre de la marine en ayant ordonné l'établissement sur tous les bâtiments de guerre.

Dosage du tellurium (1).

Par M. LAD. KASTNER.

M. Kastner confirme les expériences de Stolba, et recommande le sucre interverti et la glycose comme d'excellents agents de dosage du tellurium. Mais, pour rendre la pesée plus exacte et éviter l'absorption de l'humidité, il propose le mode opératoire suivant, où le tellurium est pesé à l'état d'acide tellureux :

Le tellurium précipité par le sucre est recueilli sur un petit filtre, où on le lave; on le transforme en acide tellureux en l'arrosant avec un mélange de 2 volumes d'acide azotique, 1 volume d'eau et de 3 gouttes d'acide sulfurique par 10 centimètres cubes du mélange. L'acide tellureux en solution acide est évaporé à siccité et pesé après dessiccation exacte dans une capsule de porcelaine.

CORRESPONDANCE

La lettre suivante n'ayant pas reçu dans le journal du *Chemical News* la publicité que demandait M. Dehaynin, il nous l'adresse aujourd'hui en réponse à l'article très en retard que nous avons publié dans notre numéro de novembre dernier, p. 1158. Dr Q.

30 novembre 1876.

Monsieur Fred. Wersmann,

Vous avez eu l'obligeance de me faire parvenir le numéro du journal *The Chemical News*, en date du 17 novembre 1876, dans lequel vous publiez un article sur le commerce de l'anthracène.

Permettez-moi, Monsieur, de vous répondre que vous examinez très en gros la question, et que si vous avez établi quelques causes véritables sur la situation précaire de l'anthracène, vous avez commis une erreur grave sur sa production réelle.

Je pense qu'il importe, dans l'intérêt de tous, de donner des chiffres véritables, que vingt-cinq années d'expérience et de pratique, comme distillateur de goudrons, me permettent de connaître d'une manière sérieuse.

Vous écrivez que la production pour l'année 1877 sera, rien qu'en Angleterre, de 1400 tonnes

---

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie.*

d'anthracène pur à 100 pour 100. La France produira, dites-vous, au moins 250 tonnes; la Belgique, la Hollande et l'Allemagne, un chiffre important.

Je crois que vous êtes mal renseigné.

Tous les goudrons ne produisent pas de l'anthracène, et ceux qui en produisent le plus ne donnent qu'une fraction de 0.70 centièmes pour 100 d'anthracère brut, contenant environ 40 pour 100 d'anthracène pur, par l'analyse à l'anthraquinone avec appendice.

De sorte que les chiffres se résument ainsi :

Angleterre, environ	120,000	tonnes de goudron.
France, maximum	40,000	— —
Belgique, —	15,000	— —
Allemagne, —	30,000	— —
Divers, —	20,000	— —
Total	225,000	tonnes de goudron.

Qui, à 0.70 centièmes pour 100, donnent 1575 tonnes d'anthracène brut, à une richesse de 40 pour 100 d'anthracène pur, soit 630 tonnes.

Ces chiffres sont plutôt au-dessus qu'au-dessous de la vérité.

Nous sommes loin, vous le voyez, du chiffre de 1800 tonnes ; vous vous êtes trompé des deux tiers; vous avez pris le produit brut pour le produit pur.

Ces chiffres sont indiscutables, ils représentent la production exacte.

Loin d'avoir trop d'anthracène, on en manquera. Je reconnais avec vous le malaise actuel, mais momentané, de l'industrie de l'alizarine; mais cela tient qu'au début de cette fabrication, les fabricants d'alizarine ont acheté toute espèce de produits, et à des prix excessivement élevés.

La garance avait beau jeu de se défendre; de sorte qu'il y avait sur les marchés de teinture accumulation de produits fabriqués tant par la garance que par l'anthracène ; par suite, avilissement des prix, qui a amené la ruine de quelques fabricants.

On a aussi fait de très-mauvais produits en alizarine, qui ont fait revenir à la garance. La guerre d'Orient fait, en ce moment, également un tort considérable.

La garance ne peut plus être cultivée.

Elle valait 50 francs les 100 kilogrammes, elle vaut actuellement 15 francs, et elle coûte 25 à 30 francs aux cultivateurs.

Que les fabricants d'alizarine fassent de beaux produits, et c'en est fait de la garance. L'anthracène deviendra alors un besoin considérable de l'industrie pour la teinture en rouge, remplaçant très-avantageusement la garance.

Que les fabricants d'alizarine soient aussi raisonnables dans leurs prétentions d'achat; qu'ils ne s'entendent pas entre eux pour avilir, à leur profit exclusif, le prix de l'anthracène : ou bien, ils verront se déplacer cette industrie qui passera dans les mains des fabricants d'anthracène à l'exemple d'un distillateur le plus important de l'Angleterre.

Agréez, Monsieur, mes civilités empressées, DEHAYNIN.

P.-S. — Ce chiffre de 630 tonnes d'anthracène pur est encore exagéré, l'Angleterre ne produit que des anthracènes d'une richesse de 28 à 30 pour 100, ce qui réduit la quantité d'anthracène pur à 570 tonnes. Je puis ajouter que si le prix de l'anthracène baisse encore, la production diminuera sensiblement.

A Monsieur le Docteur QUESNEVILLE, *rue de Buci, n° 12, à Paris.*

Rouen, le 5 novembre 1877.

Monsieur,

Permettez-moi de relever une légère erreur d'impression qui s'est glissée dans un article, fort savamment écrit, concernant *les derniers travaux sur le noir d'aniline*. Je viens d'en faire la remarque dans la livraison de novembre du *Moniteur scientifique*.

Page 1156, ligne 2, *au lieu de :* 1 livre, — *il faut lire :* 1 litre.

La rectification est importante, en ce qu'elle permet de transformer en noir d'aniline plus du double de la quantité de chlorhydrate d'aniline qui était énoncée.

D'ailleurs, 1 litre de couleur pesant 1100^{gr}.0000 ne doit contenir en vanadium réel, d'après mes recherches, que 0^{gr}.0013.

J'ajoute même, pour ceux qui s'ntéressent à la question, que cette quantité, si faible qu'elle soit, est encore *un peu trop forte*, et que, depuis longtemps, j'ai trouvé utile en grand de la diminuer de $^1/_{10}$. La proportion du métal se rapproche donc du *millionième* du poids de la couleur.

De plus, je dois rappeler que, dans l'article cité, les calculs sont établis d'après le travail que j'ai présenté à la Société industrielle de Mulhouse, c'est-à-dire avec l'équivalent du vanadium de Berzelius, tandis que, dans le *Bulletin de la Société industrielle de Rouen* (année 1876), je me suis servi des nouvelles données de Roscoe, qui modifient notablement les premiers chiffres.

Il en résulte que chaque gramme de vanadium *réel* agit dans les conditions de production du noir d'aniline qui ont été décrites, autant que 4200 grammes de cuivre (et non 3000 grammes). On peut porter ce chiffre à 4666 grammes, en tenant compte de la modification que je viens d'indiquer ci-dessus.

Veuillez agréer, etc. GEORGES WITZ.

Les erreurs relevées par M. G. Witz sont importantes, et nous ne pouvons que le remercier de nous les avoir signalées. *Pour l'auteur X... de l'article*, Dr Q.

PUBLICATIONS NOUVELLES

La fécondation croisée et directe dans le règne végétal; par M. CHARLES DARWIN. — Traduit en français par M. ED. HECKEL, professeur à la Faculté de Grenoble. — Vient de paraître à la librairie de C. REINWALD.

Ce nouvel ouvrage, comme tout ce qu'écrit le célèbre Darwin, est d'une haute importance scientifique; celui-ci a, en outre, une grande valeur pratique pour l'agriculture aussi bien que pour l'horticulture, et sera sans doute accueilli avec faveur par tous ceux qui s'intéressent aux travaux du grand naturaliste et à la science de l'évolution en général.

Eaux anciennes; par M. BELGRAND, de l'Institut, directeur des eaux et égouts de la Ville de Paris. — 1 vol. gr. in-8 avec atlas. — Prix : 70 francs. — Publication de DUNOD, quai des Grands-Augustins, 49.

La pression barométrique. Recherches de physiologie expérimentale; par M. PAUL BERT, professeur à la Faculté des sciences. Lauréat du prix biennal, de l'Institut. — 1 vol. gr. in-8 de 1176 pages avec 89 figures dans le texte. — Cartonné à l'anglaise, prix : 25 francs. — Publication de GEORGES MASSON, rue Hautefeuille, 10.

L'actinométrie; par. M. R. RADAU. — 1 vol. in-18. — Prix : 2 francs. — Publication de M. GAUTHIER-VILLARS.

L'astronomie pratique et les Observatoires en Europe et en Amérique; par MM. C. ANDRÉ et A. ANGOT. — Troisième partie : États-Unis d'Amérique. — 1 vol. in-18 avec nombreuses figures. — Prix 4 fr. 50 c. — Publication de M. GAUTHIER-VILLARS.

FIN DU TOME XIX DE LA COLLECTION, FORMANT LE TOME VII DE LA 3me SÉRIE.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

81060 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 099422047